



AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE
PUSA

BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ERSTES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1910—1919 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON
FRIEDRICH RICHTER

ZWANZIGSTER, EINUNDZWANZIGSTER UND
ZWEIUNDZWANZIGSTER BAND

ALS ERGÄNZUNG
DES ZWANZIGSTEN, EINUNDZWANZIGSTEN UND ZWEIUNDZWANZIGSTEN
BANDES DES HAUPTWERKES

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the
Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction
EDWARDS BROTHERS, INC.

PUBLISHERS
ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1935

Mitarbeiter:

GÜNTHER AMMERLAHN
MARGARETE BAUMANN
GERTRUD BEREND
JAKOB BIKERMAN
GEORG COHN
OLGA DIETRICH
FRITZ HÖHN
HERMANN HOMANN
EDITH JOSEPHY
GERHARD LANGER
ELISABETH MATERNE
HERMANN MAYER
RUDOLF OSTERTAG
KARL OTT
FRITZ RADT
OTTO SACHTLEBEN

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1935 by Julius Springer in Berlin.

Printed in Germany.

Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1942, pursuant to law.

Inhalt.

	Seite
Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen	XVII
Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen	XVIII
Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen	XX
Weitere Abkürzungen	XXIII
Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen	XXIII
Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten	XXIV
Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk	XXIV

Dritte Abteilung.

Heterocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

8. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 1 N).

I. Stammkerne.

	Seite		Seite
A. Stammkerne $C_nH_{2n+1}N$	3	Pinennitrolpiperidin, β -Piperidino-	
Äthylenimin	3	chalkon)	13
Propylenimin	3	Kupplungsprodukte aus Piperidin	
Pyrrolidin	3	und acyclischen sowie isocycli-	
2-Methyl-trimethylenimin	4	schen Mono- und Polycarbon-	
Piperidin	5	säuren (z. B. N-Acetyl-piperidin,	
Salze und additionelle Verbin-		N-Benzoyl-piperidin)	15
dungen des Piperidins	6	Kupplungsprodukte aus Piperidin	
Umwandlungsprodukte ungewisser		und Kohlensäure (z. B. Piperidin-	
Konstitution aus Piperidin	7	N-carbonsäure-ester, N,N-Penta-	
Kupplungsprodukte aus Piperidin		methylen-harnstoff)	16
und acyclischen sowie isocycli-		Kupplungsprodukte aus Piperidin	
schen Monooxy-Verbindungen		und Glykolsäure (z. B. Piperidino-	
(z. B. N-Methyl-piperidin, N,N-Di-		essigsäure)	17
methyl-piperidiniumhydroxyd,		Kupplungsprodukte aus Piperidin	
N-Phenyl-piperidin)	7	und weiteren acyclischen und iso-	
Kupplungsprodukte aus Piperidin		cyclischen Oxy-carbonsäuren (z. B.	
und acyclischen sowie isocycli-		Mandelsäurepiperidid, Piperidino-	
schen Polyoxy-Verbindungen (z. B.		bernsteinsäure)	18
δ -Piperidino-butylalkohol, 4-Pipe-		Kupplungsprodukte aus Piperidin	
ridino-benzylalkohol)	9	und acyclischen sowie isocyclischen	
Kupplungsprodukte aus Piperidin		Oxo- und Oxy-oxo-carbonsäuren	
und acyclischen sowie isocycli-		(z. B. Camphocarbonsäurepiperi-	
schen Oxo-Verbindungen (z. B.		did, Piperidino-anthrachinon-car-	
N,N'-Methylen-di-piperidin)	12	bonsäure)	19
Kupplungsprodukte aus Piperidin		Kupplungsprodukte aus Piperidin	
und acyclischen sowie isocycli-		und acyclischen sowie isocyclischen	
schen Oxy-oxo-Verbindungen (z. B.		Oxy- und Oxo-aminen (z. B.	

	Seite		Seite
N,N'-Äthylen-di-piperidin, 4,4'-Di-piperidino-diphenylmethan, 2,5-Dipiperidino-p-chinon)	19	Funktionelle Derivate des Pyridins (z. B. N-Methyl-pyridinium-hydroxyd)	71
Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Amino-carbonsäuren (z. B. 3-Amino-4-piperidino-benzoesäure)	21	Substitutionsprodukte des Pyridins (z. B. 2-Chlor-pyridin)	80
Kupplungsprodukte aus Piperidin und C-Arsen-Verbindungen (z. B. Tetraamino-dipiperidino-arsenobenzol)	22	Stammkerne C_6H_7N (Picoline)	82
Kupplungsprodukte aus Piperidin und heterocyclischen Verbindungen (z. B. Piperin)	22	Stammkerne C_7H_9N (z. B. Lutidine)	85
Kupplungsprodukte aus Piperidin und anorganischen Stoffen (z. B. N-Chlor-piperidin, Piperidin-N-sulfinsäure, N-Nitroso-piperidin, N-Nitro-piperidin, „Piperidin-N-oxychlorphosphin“, N-Amino-piperidin, N,N'-Azopiperidin)	23	Stammkerne $C_8H_{11}N$ (z. B. Aldehyd-kollidin, symm. Kollidin)	86
Substitutionsprodukte des Pyridins (z. B. 4-Brom-piperidin)	26	Stammkerne $C_9H_{13}N$ usw.	88
2-Methyl-pyrrolidin	26	E. Stammkerne $C_nH_{2n-7}N$	89
3-Methyl-pyrrolidin	26	Stammkerne C_8H_9N (z. B. Styrolimin, Indolin)	89
α,β -Dimethyl-trimethylenimin	27	Stammkerne $C_9H_{11}N$ (z. B. Tetrahydrochinolin, Tetrahydroisochinolin, 2-Methyl-indolin)	94
Stammkerne $C_6H_{13}N$ (z. B. Hexamethylenimin, Pilocoline)	27	Stammkerne $C_{10}H_{13}N$ (z. B. Tetrahydrochinaldin, Dimethyl-indolin)	104
Stammkerne $C_7H_{15}N$ (z. B. Lupetidine)	28	Stammkerne $C_{11}H_{15}N$ (z. B. 4-Phenylpiperidin, Dimethyl-tetrahydrochinolin, 2,3,3-Trimethyl-indolin)	111
Stammkerne $C_8H_{17}N$ (z. B. Coniin, Hämapyrrolidin)	30	Stammkerne $C_{12}H_{17}N$	115
Stammkerne $C_9H_{19}N$ (z. B. Phyllopyrrolidin)	33	Stammkerne $C_{13}H_{19}N$ (z. B. Stilbazolin)	119
B. Stammkerne $C_nH_{2n-1}N$	33	F. Stammkerne $C_nH_{2n-9}N$	120
Stammkerne $C_6H_{11}N$ (z. B. Tetrahydro-picolin)	33	Pyrocolin, Indolizin	120
Stammkerne $C_7H_{13}N$ (z. B. Nortropin)	34	Indol bzw. Indolenin	121
Stammkerne $C_8H_{15}N$ (z. B. Oktahydroindol, Granatanin)	34	Stammkerne C_7H_9N (z. B. Methylketol, Skatol)	125
Stammkerne $C_9H_{17}N$ usw. (z. B. Dekahydrochinolin)	35	Stammkerne $C_{10}H_{11}N$ (z. B. Dimethylindole)	128
C. Stammkerne $C_nH_{2n-3}N$	36	Stammkerne $C_{11}H_{13}N$ (z. B. Trimethylindolizin, Lilolidin)	130
Pyrrrol	36	Stammkerne $C_{12}H_{15}N$ usw. (z. B. Hexahydrocarbazon, Julolidin)	131
Stammkerne C_6H_7N (z. B. 2-Methylpyrrrol)	41	G. Stammkerne $C_nH_{2n-11}N$	134
Stammkerne C_6H_9N (z. B. 2,5-Dimethyl-pyrrrol)	41	Chinolin	134
Stammkerne $C_7H_{11}N$ (z. B. Methyläthyl-pyrrrol, Nortropidin)	44	Salze und additionelle Verbindungen des Chinolins	136
Stammkerne $C_8H_{13}N$ (z. B. Dimethyläthyl-pyrrrol, Granatenin)	46	Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Chinolin	138
Stammkerne $C_9H_{15}N$ usw. (z. B. Phyllopyrrrol)	50	Funktionelle Derivate des Chinolins (z. B. N-Methyl-chinolinium-hydroxyd)	138
D. Stammkerne $C_nH_{2n-5}N$	54	Substitutionsprodukte des Chinolins	140
Pyridin	54	Isochinolin	143
Salze und additionelle Verbindungen des Pyridins	57	Stammkerne $C_{10}H_9N$ (z. B. Methylchinoline wie Chinaldin, Lepidin, Toluchinoline)	148
Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Pyridin	70	Stammkerne $C_{11}H_{11}N$ (z. B. Methylphenyl-pyrrrol, Dimethylchinolin)	152
		Stammkerne $C_{12}H_{13}N$ usw. (z. B. Trimethylchinolin)	155
		H. Stammkerne $C_nH_{2n-13}N$ (z. B. Phenylpyridin, Dihydrostilbazol, Tetrahydroacridin, Pentamethylenchinolin, Tetrahydro-benzo-chinaldin)	157
		I. Stammkerne $C_nH_{2n-15}N$	162
		Stammkerne $C_{12}H_9N$ (Benzoindol, Carbazol)	162

	Seite		Seite
Stammkerne $C_{13}H_{11}N$ usw. (z. B. Stilbazol, Dihydroacridin, 2,6-Diphenyl-piperidin)	169	P. Stammkerne $C_nH_{2n-25}N$ (Phenyl-acridin, Phenylbenzochinolin, 2,3-Diphenyl-indol)	181
K. Stammkerne $C_nH_{2n-17}N$	171	Q. Stammkerne $C_nH_{2n-27}N$ (z. B. Dibenzocarbazol, Diphenylchinolin, Triphenylpyrrylmethan)	183
Stammkerne $C_{13}H_9N$ (Acridin, Benzochinolin)	171	R. Stammkerne $C_nH_{2n-29}N$ (Dibenzacridin, Triphenylpyridin)	184
Stammkerne $C_{14}H_{11}N$ (z. B. 2-Phenyl-indol, Methylaacridin)	172	S. Stammkerne $C_nH_{2n-31}N$ (Diphenylbenzo-indol, Diphenyldihydroacridin)	184
Stammkerne $C_{15}H_{13}N$ usw. (z. B. Dimethyl-phenanthridin, Tetramethyl-acridin)	173	T. Stammkerne $C_nH_{2n-33}N$ (Diphenylbenzochinolin)	186
L. Stammkerne $C_nH_{2n-19}N$ (z. B. Phenylchinolin, Diphenyl-pyrrol, Benzylisochinolin)	175	U. Stammkerne $C_nH_{2n-35}N$ (2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol)	186
M. Stammkerne $C_nH_{2n-21}N$ (z. B. Benzylenchinolin, Benzocarbazol, Diphenylpyridin, Benzalchinaldin)	178	V. Stammkerne $C_nH_{2n-37}N$ (Tetraphenylpyridin)	186
N. Stammkerne $C_nH_{2n-23}N$ (z. B. Benzaltetrahydroacridin)	180	W. Stammkerne $C_nH_{2n-39}N$ (Dihydro-pyranthridin)	187
O. Stammkerne $C_nH_{2n-24}N$ („9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridyl“)	181	X. Stammkerne $C_nH_{2n-41}N$ (z. B. Pyranthridin)	187

II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.

1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n+1}ON$ (z. B. 4-Oxy-piperidin, Methyl-pyrrolidyl-carbinol, Conhydrin, Triacetonalkamin)	188	Oxy-chinoline C_9H_7ON (z. B. Carbo-styryl, Kynurin) und Oxy-isochinoline (z. B. Isocarbostyryl)	219
2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON$	196	Oxy-Verbindungen $C_{10}H_9ON$ (z. B. Chinaldon, Oxylepidin)	223
Derivate des 4-Oxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridins.	196	Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$ (z. B. Dimethyl-carbostyryl) usw.	224
Nortropin und Norpseudotropin C_8H_9ON und ihre Derivate (z. B. Norhyoscyamin, Tropin, Homatropin, Hyoscyamin, Atropin, Tropacocain)	196	8. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON$ (z. B. Pyridylphenol, Oxy-methyl-tetrahydroacridin)	227
Oxy-Verbindungen $C_8H_{13}ON$ (z. B. Granatolin, 2-Oxymethyl-nortropan mit Homotropin)	200	9. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON$ (z. B. Benzoindoxyl, Oxy-carbazol)	227
3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON$	201	10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$ (z. B. Phenanthridon, Phenyl-indoxyl)	228
4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$ [z. B. Oxypyridine (Pyridone)]	202	11. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}ON$ (z. B. Oxyphenylchinolin, Oxy-diphenyl-pyrrol)	230
5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON$ (z. B. Oxytetrahydrochinolin)	205	12. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON$ (z. B. Oxy-benzocarbazol, Diphenylpyridon)	233
6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$	212	13. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}ON$ (z. B. Oxy-phenyldihydroacridin)	233
Indoxyl C_8H_7ON	212	14. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-25}ON$ (z. B. Oxyphenylacridin)	235
Oxy-Verbindungen C_9H_9ON usw. [z. B. Oxydihydrochinolin, Oxy-methyl-indol (Physostigmol), Tryptophol]	214	15. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON$	236
7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$	219	16. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}ON$	237

	Seite		Seite
B. Dioxy-Verbindungen.		3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$ 249	
1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n+1}O_2N$ (Bis-oxyäthyl-piperidin)	237	4. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$ 250	
2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n+1}O_2N$ (Hydrosopolin)	237	5. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$ 250	
3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$ (Bis-oxymethyl-pyrrol)	238	6. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$ [Trioxy-noraporphin (Isothebain, Morphothebain)]	250
4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$ (z. B. Dioxypyridin, Dioxylutidin) 238		7. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$ 251	
5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$ (z. B. Dioxy-tetrahydro-isochino- lin)	239	8. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_3N$ 251	
6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$ 240		D. Tetraoxy-Verbindungen.	
7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$ (z. B. Dioxychinolin)	242	1. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$ (z. B. Tetrahydro- papaverolin mit Laudanidin, Lau- danin und Laudanosin)	252
8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$ (z. B. Dioxy-phenyl-pyridin)	244	2. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N$ (z. B. Dihydro- papaverolin mit Pavin; Tetraoxy- noraporphine mit Glaucin, Cory- tuberin und Corydin; Tetraoxy- methyl-berbin mit Corydalin)	253
9. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$ 245		3. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_4N$ (z. B. Papaverolin mit Papaverin)	257
10. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$ (z. B. Dioxy-acridin, 3,4-Dioxy- noraporphin mit Apomorphin)	245	4. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_4N$	259
11. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$ (z. B. Dioxy-benzocarbazol)	247	E. Pentaoxy-Verbindungen.	
12. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$ 248		1. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_5N$ (Oxylaudanosin)	259
13. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_2N$ 248		2. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$ (z. B. Jatrorrhizin, Palmatin, Dehydrocorydalin)	259
14. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-41}O_2N$ (Dioxy-pyranthridin)	248		
C. Trioxy-Verbindungen.			
1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_3N$ 249			
2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$ (Trioxypyridin)	249		

III. Oxo-Verbindungen.

A. Monooxo-Verbindungen.		Oxo-Verbindungen $C_8H_{11}ON$ usw. (z. B. α - und β -Camphidon)		276
1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON$	262	3. Oxo-pyrrolenin C_4H_7ON	277	
Oxo-Verbindungen C_5H_9ON (Piperi- don)	262	Oxo-Verbindungen C_6H_9ON (z. B. α -Pyrrolaldehyd)	278	
Oxo-Verbindungen $C_8H_{11}ON$ (z. B. Piperidinaldehyd, Acetylpyrroli- din)	262	Oxo-Verbindungen C_6H_7ON (z. B. 2-Acetyl-pyrrol)	280	
Oxo-Verbindungen $C_7H_{13}ON$ (z. B. Trimethylpyrrolidon)	263	Oxo-Verbindungen C_7H_9ON	281	
Oxo-Verbindungen $C_8H_{11}ON$ (z. B. Conhydrinon, Isopelletierin, Pelle- tierin, Vinyl-diacetonamin)	265	Oxo-Verbindungen $C_8H_{11}ON$ usw.	283	
Oxo-Verbindungen $C_9H_{17}ON$ (z. B. Triacetonamin)	273	4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON$ (z. B. Pyridinalde- hyd)	287	
Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{19}ON$ (z. B. „Menthonisoxim“) usw.	274	5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$	289	
2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON$	275	Oxo-Verbindungen C_8H_7ON (Ox- indol, Phthalimidin)	289	
Oxo-Verbindungen $C_7H_{11}ON$ (z. B. Nortropinon mit Tropinon)	275	Oxo-Verbindungen C_8H_9ON usw. (z. B. Benzaldiacetonamin)	293	
Oxo-Verbindungen $C_8H_{13}ON$ (z. B. Granatonin mit Pseudopelletierin) 276		6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$	296	
		3-Oxo-indolenin C_8H_5ON	296	

	Seite
Oxo-Verbindungen C_9H_7ON (z. B. β -Indolaldehyd)	296
Oxo-Verbindungen $C_{10}H_9ON$ (z. B. Acetyl-pyrrocolin, 3-Acetyl-indol)	298
Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$	301
Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{13}ON$	303
Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{15}ON$ usw.	304
7. Monooxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-13}ON$	305
Oxo-Verbindungen $C_{10}H_7ON$ (Chinolinaldehyde)	305
Oxo-Verbindungen $C_{11}H_9ON$ (z. B. Acetylchinolin)	306
Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$ usw. (z. B. Benzyl- α -pyrryl-keton)	308
8. Monooxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-15}ON$ (z. B. Naphthostyryl, Benzoylpyridin, Benzooxinol)	310
9. Monooxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-17}ON$ (z. B. Acridon, 3-Phenyl-phthalimidin, Diphenylpiperidin)	312
10. Monooxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-19}ON$ (z. B. 3-Oxo-2-phenyl-indolenin, Acridinaldehyd, Benzaldehydindogenid, Diphenylpyrrolon)	315
11. Monooxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-21}ON$ (z. B. Benzoylenindol, Benzoylchinolin)	320
12. Monooxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-23}ON$ (z. B. Benzoylenchinolin)	324
13. Monooxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-25}ON$ (z. B. 3,3-Diphenylphthalimidin)	324
14. Monooxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-27}ON$ (z. B. „Indoloanthron“)	325
15. Monooxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-29}ON$ (z. B. Cöramidonin, Phenyl-benzoylen-indol)	326
16. Monooxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-31}ON$ (Diphenyl-cinnamoyl-pyrrol)	327
17. Monooxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-33}ON$	327
18. Monooxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-35}ON$ (z. B. Benzooöramidonin)	328

B. Dioxo-Verbindungen.

1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N$	328
Malonimid $C_3H_3O_2N$	328
Succinimid $C_4H_5O_2N$	328
Dioxo-Verbindungen $C_6H_7O_2N$ (z. B. Glutarimid)	331
Dioxo-Verbindungen $C_8H_9O_2N$ (z. B. Dimethyltetramsäure)	332

Dioxo-Verbindungen $C_7H_{11}O_2N$ usw.	334
2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$	336
Maleinimid $C_4H_3O_2N$	336
Dioxo-Verbindungen $C_5H_5O_2N$ (z. B. Citraconimid)	337
Dioxo-Verbindungen $C_6H_7O_2N$ (z. B. Pyrocinchonimid)	338
Dioxo-Verbindungen $C_7H_9O_2N$ (z. B. Caronsäureimid)	339
Dioxo-Verbindungen $C_8H_{11}O_2N$ (z. B. Hexahydrophthalimid)	341
Dioxo-Verbindungen $C_9H_{13}O_2N$ usw. (z. B. Camphersäureimid)	342
3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$ (z. B. 2,5-Diacetyl-pyrrol, Tetrahydrophthalsäureimid)	346
4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$ (3,5-Diacetyl-kollidin)	347
5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$	348
Isatin $C_8H_5O_2N$	348
Funktionelle Derivate des Isatins (z. B. Isatin- α - und β -anil, Isatin- α - und β -oxim, N-Methyl-isatin, N-Acetyl-isatin, N-Carbäthoxyisatin)	350
Substitutionsprodukte des Isatins (z. B. 5-Chlor-isatin, 5-Nitroisatin)	357
Phthalimid $C_8H_5O_2N$	362
Funktionelle Derivate des Phthalimids	363
a) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit acyclischen sowie isocyclischen Monooxy-Verbindungen (z. B. N-Methyl-phthalimid, N-Phenyl-phthalimid)	363
b) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit acyclischen sowie isocyclischen Polvoxy-Verbindungen (z. B. N-[β -Oxy-äthyl]-phthalimid, N-[4-Oxy-phenyl]-phthalimid, N-[β - γ -Dioxy-propyl]-phthalimid)	368
c) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit acyclischen sowie isocyclischen Oxo- und Oxy-oxo-Verbindungen (z. B. N-Acetylphthalimid, Phthalimido-benzaldehyd)	371
d) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit acyclischen sowie isocyclischen Oxy-carbonsäuren (z. B. Phthalylglycin, Phthalimido-benzoesäure)	375
e) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit acyclischen Oxy-oxo-carbonsäuren (z. B. γ -Phthalimido-acetessigsäure)	379

	Seite		Seite
f) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit Oxy-sulfinsäuren und Oxy-sulfonsäuren (z. B. β -Phthalimido-äthan- α -sulfinsäure, Phthalyltaurin)	383	13. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$	427
g) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit Oxy-aminen, Oxy-oxo-aminen, Amino-oxy-carbonsäuren und Amino-oxy-oxo-carbonsäuren (z. B. α,β -Di-phthalimido-äthan, α,α' -Diphthalimido-adipinsäure)	384	14. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_2N$ (z. B. Phthalylcarbazol)	428
h) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit heterocyclischen Verbindungen (Phthalimido-piperonyl-malonsäure)	387	15. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_2N$ (z. B. Anthracenindolindigo)	429
i) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit Wasserstoffperoxyd (N-Oxy-phthalimid)	387	16. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}O_2N$ (z. B. Dibenzoylen-indol)	430
k) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit HOCl und HOBr (z. B. N-Chlor-phthalimid)	388	17. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}O_2N$	431
l) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit Hydroxylamin (z. B. N-Anilino-phthalimid)	388	18. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-37}O_2N$	431
Substitutionsprodukte des Phthalimids (z. B. Tetrachlorphthal-säureimid)	391	19. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-41}O_2N$	432
Schwefelanaloga des Phthalimids und ihre Derivate (z. B. Thio-phthalanil, Dithiophthalimid)	398	20. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-45}O_2N$	432
Dioxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N$ (z. B. Oxindol-aldehyd, 5-Methyl-isatin)	398	21. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-47}O_2N$	432
Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_9O_2N$ usw.	403		
6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$	405	C. Trioxo-Verbindungen.	
Chinolinchinon $C_9H_5O_2N$	405	1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$	432
Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_7O_2N$ (z. B. Phenylmaleinsäureimid)	405	2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$ (z. B. Pyromekazon)	434
Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_9O_2N$ (z. B. 1.7-Trimethylen-isatin)	407	3. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$ (z. B. Chinisatin, Trioxo-phenyl-pyrrolidin)	435
Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{11}O_2N$ usw. (z. B. Diacetylpyrrocolin)	408	4. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$ (z. B. 2-Diacetylmethylen-indoxyl)	438
7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$ (z. B. Chinolylglyoxal, Dimethylketen-Chinolin)	412	5. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$	438
8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$ (z. B. Benzoisatin, Naphthalimid)	414	6. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$	439
9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$ (z. B. Diphenylbernsteinsäureimid)	419	7. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$	439
10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$ (z. B. Diphenylmaleinsäureimid)	421	8. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_3N$	443
11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$ (z. B. Phthalylindol, Inden-indol-indigo)	423	9. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_3N$ (3.3-Dibenzoyl-oxindol)	443
12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$ (z. B. Dibenzoylpyridin)	426	10. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_3N$ (z. B. Anthrachinon-benzol-acridone)	443
		11. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-37}O_3N$ (Anthrachinon - naphthalin - acridone)	447
		12. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-43}O_3N$	448
		D. Tetraoxo-Verbindungen.	
		1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_4N$ (Trioxo-acetyl-pyrrolidin)	448
		2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$	448
		3. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_4N$	449
		4. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_4N$ (Anthrachinon-dicarbon säure-imid)	449
		5. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_4N$	449
		6. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_4N$	449
		7. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-43}O_4N$ (Diphthalylcarb-azol)	450
		8. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-45}O_4N$ (Diphthalyl-acridin)	450

	Seite
E. Penta-oxo-Verbindungen.	
1. Penta-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-39}O_5N$	451
2. Penta-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-45}O_5N$ (z. B. Diphthalyl-acridon)	451
F. Oxy-oxo-Verbindungen.	
1. Oxy-oxo-Verbindungen mit	
2 Sauerstoffatomen.	
a) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-1}O_2N$ (z. B. 3-Oxy-pyrro-lidon-(2))	453
b) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-3}O_2N$	453
c) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-5}O_2N$	454
d) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-9}O_2N$ (z. B. Dioxindol)	455
e) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-11}O_2N$ (z. B. Indoxyl-aldehyd)	458
f) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-13}O_2N$ (z. B. Oxy-acetyl-chinolin)	461
g) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-15}O_2N$ (z. B. Benzo-di-oxindol)	463
h) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-17}O_2N$ (z. B. 1-Oxy-acridon, 3-Phenyl-dioxindol)	464
i) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-19}O_2N$	465
k) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-21}O_2N$	466
l) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-23}O_2N$ (z. B. Anthra-pyridon)	467
m) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-25}O_2N$	468
n) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-31}O_2N$	468
o) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-35}O_2N$	469
2. Oxy-oxo-Verbindungen mit	
3 Sauerstoffatomen.	
a) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-5}O_3N$	469
b) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-9}O_3N$ (z. B. Dioxo-di-hydro-isocarbostryl)	470
c) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-11}O_3N$ (z. B. Oxy-isatin, Dioxo-isocarbostryl)	471
d) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-19}O_3N$	472
e) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-21}O_3N$	472

	Seite
f) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-29}O_3N$ (z. B. Oxy-anthracyridon, Dioxo-benzo-acri-don)	473
g) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-25}O_3N$ (z. B. „Phenol-phthaleinimid“)	474
h) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-29}O_3N$	475
i) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-31}O_3N$ (Oxy-phthalyl-phenanthridin)	475
k) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-35}O_3N$	475
l) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-39}O_3N$	475
m) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-41}O_3N$	476
3. Oxy-oxo-Verbindungen mit	
4 Sauerstoffatomen.	
a) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-3}O_4N$ (Tartrimid)	476
b) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-9}O_4N$	477
c) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-11}O_4N$ (Dioxyphthal-säureimid)	477
d) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-13}O_4N$	478
e) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-31}O_4N$ (Oxy-anthrachi-non-benzol-acridon)	479
f) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-33}O_4N$	479
g) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-37}O_4N$	480
4. Oxy-oxo-Verbindungen mit	
5 Sauerstoffatomen.	
a) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-11}O_5N$ (Trioxypthal-säure-imid)	480
b) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-13}O_5N$	480
c) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-19}O_5N$	481
d) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-21}O_5N$	481
e) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-36}O_5N$	482
f) Oxy-oxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-48}O_5N$	482
5. Oxy-oxo-Verbindungen mit	
7 Sauerstoffatomen.	
Oxy-Oxo-Verbindungen $C_{17}H_9O_7N$	
(Alizarinindigblau)	482

IV. Carbonsäuren.

Seite

Seite

A. Monocarbonsäuren.

1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-1}O_2N$
(z. B. Prolin mit Hygrinsäure und
Stachydrin, Pipecolinsäure, Ni-
pecotinsäure, Cincholoipon) . . . 483
2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_2N$
(z. B. Guvacin mit Arecaidin und
Arecolin, Merochinen) . . . 488
3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_2N$. . . 492
Monocarbonsäuren $C_6H_5O_2N$ (Pyrrol-
 α - und β -carbonsäure) . . . 492
Monocarbonsäuren $C_6H_7O_2N$. . . 494
Monocarbonsäuren $C_7H_9O_2N$. . . 494
Monocarbonsäuren $C_8H_{11}O_2N$ (z. B.
Norekgonidin mit Ekgonidin) . . . 497
Monocarbonsäuren $C_8H_{13}O_2N$ (z. B.
Hämopyrrolcarbonsäure, Krypto-
pyrrolcarbonsäure) . . . 499
Monocarbonsäuren $C_{10}H_{15}O_2N$ (z. B.
Xanthopyrrolcarbonsäure, Phyllo-
pyrrolcarbonsäure) . . . 501
4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_2N$. . . 502
Picolinsäure $C_6H_5O_2N$. . . 502
Nicotinsäure $C_6H_5O_2N$. . . 503
Isonicotinsäure $C_6H_5O_2N$. . . 504
Carbonsäuren $C_8H_9O_2N$. . . 505
5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_2N$
(z. B. Pyridylacrylsäure, Tetra-
hydroisochinolincarbonsäure) . . . 505
6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_2N$
(z. B. Indol- α - und β -carbonsäure,
Skatol-carbonsäuren, Dekahydro-
atophan) . . . 506
7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_2N$. . . 509
Chinolincarbonsäuren $C_{10}H_7O_2N$
(Chinaldinsäure, Cinchoninsäure
usw.) . . . 509
Isochinaldinsäure $C_{10}H_9O_2N$. . . 511
Carbonsäuren $C_{11}H_9O_2N$ (Methyl-
chinolincarbonsäuren) . . . 512
Carbonsäuren $C_{13}H_{11}O_2N$ usw. (z. B.
Methyl-phenyl-pyrrol-carbonsäure) . . . 512
8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_2N$
(z. B. Trimethylen-cinchoninsäure,
Tetrahydroacridindicarbonsäure) . . . 513
9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_2N$
[z. B. Benzoidolcarbonsäure,
Carbazol-carbonsäure-(1)] . . . 514
10. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_2N$
(z. B. Acridincarbonsäure) . . . 516
11. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_2N$
[z. B. Phenyl-chinolin-carbon-
säuren (Atophan)] . . . 517
12. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_2N$
(z. B. Benzylen-cinchoninsäure) . . . 521
13. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_2N$. . . 522

14. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_2N$
(z. B. Naphthylcinchoninsäure) . . . 522
15. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-29}O_2N$
(z. B. Diphenylcinchoninsäure) . . . 523

B. Dicarbonsäuren.

1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_4N$ (z. B.
Hexahydrodipicolinsäure mit Sco-
polinsäure) . . . 524
2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N$. . . 525
3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$ (z. B.
Pyrrol- α, α' -dicarbonsäure, Dihy-
drokollidindicarbonsäure) . . . 525
4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_4N$ (z. B.
Pyridindicarbonsäuren wie Chino-
linsäure, Cinchomeronsäure, Luti-
dindicarbonsäure, Kollidindicar-
bonsäure) . . . 531
5. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N$
(z. B. Indolindicarbonsäure) . . . 537
6. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$. . . 539
7. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$
(z. B. Chinaldindicarbonsäure) . . . 539
8. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_4N$
(z. B. Phenylcinchomeronsäure) . . . 539
9. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_4N$
(Carbazoldicarbonsäure) . . . 540
10. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_4N$. . . 540
11. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_4N$ (z. B.
Phenylchinolindicarbonsäure) . . . 540
12. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_4N$. . . 541
13. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-31}O_4N$. . . 541

C. Tricarbonsäuren.

1. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_6N$
(z. B. Pyridintricarbonsäuren wie
Berberonsäure) . . . 541
2. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_6N$. . . 544

D. Tetracarbonsäuren.

Pyridintetracarbonsäuren . . . 544

E. Oxy-carbonsäuren.

1. Oxy-carbonsäuren mit
3 Sauerstoffatomen.

- a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-1}O_3N$
(z. B. Oxyprolin) . . . 544
- b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_3N$
(z. B. Nor-l-ekgonin mit l-Ekgo-
nin und Cocain) . . . 547
- c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3N$. . . 548
- d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N$
(z. B. Oxypicolinsäure, Oxy-di-
methyl-nicotinsäure) . . . 549

	Seite
e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3N$ (z. B. Oxytetrahydrochinolin-carbonsäure)	550
f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3N$ (z. B. Indoxylsäure)	552
g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N$ (z. B. Oxychinaldinsäure, Oxy-cinchoninsäure, Carbostyrillessigsäure)	553
h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3N$	558
i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_3N$	558
k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_3N$ (z. B. Oxyphenylchinolincarbon-säuren)	559
l) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_3N$	561
m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_3N$	561
n) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-29}O_3N$	562

2. Oxy-carbonsäuren mit
4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-1}O_4N$ (Dioxynipecotinsäure)	562
b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$ (z. B. Dioxypyridincarbon-säure)	562
c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$ (z. B. Dioxychinolincarbon-säure)	563
d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$	563
e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_4N$	563
f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_4N$	564

3. Oxy-carbonsäuren mit
5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_5N$ (Oxypiperidindicarbon-säure).	565
b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_5N$	565
c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_5N$ (z. B. Oxypyridindicarbon-säure)	565
d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_5N$ (Trioxysochinolincarbon-säure)	566
e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_5N$ (Oxychinolindicarbon-säure)	566
f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_5N$	567
g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_5N$	568

4. Oxy-carbonsäuren mit
6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_6N$ (Dioxypyrroldicarbon-säure)	568
b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_6N$ (z. B. Dioxypyridindicarbon-säure)	569
c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_6N$	569
d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-31}O_6N$	569

5. Oxy-carbonsäuren mit
9 Sauerstoffatomen.

Oxy-carbonsäure $C_{11}H_{13}O_9N$	569
--	-----

F. Oxo-carbonsäuren.

1. Oxo-carbonsäuren mit
3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_3N$ (z. B. Pyrrolidonicarbon-säure)	570
b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N$ (z. B. Pyrrolessigsäure)	572
c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3N$	575
d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3N$ (z. B. Tetrahydrochinolyl-gly-oxylsäure)	575
e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N$ (z. B. Methylinolyl-brenztrau-bensäure)	576
f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3N$ (z. B. Trimethylpyrroyl-benzoe-säure)	578
g) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_3N$ (z. B. Benzoylnicotinsäure)	579
h) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_3N$	580
i) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_3N$ (z. B. Diphenyl-pyrrolon carbon-säure)	580
k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_3N$ (z. B. Benzoylenindolcarbon-säure)	583
l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_3N$ (Benzoylencinchoninsäure)	583
m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_3N$	583
n) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-31}O_3N$ (z. B. Benzoylenacridincarbon-säure)	584

2. Oxo-carbonsäuren mit
4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N$ (z. B. Dioxopiperidincarbon-säure)	584
b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$ (z. B. Dioxotetrahydroxyridin-carbonsäure mit Ricininsäure, Bi-liverdinsäure)	587
c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_4N$ (Dimethylpyrroyl-brenztrauben-säure)	590
d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$ (z. B. Ieatincarbon-säure)	591
e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_4N$	591
f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_4N$	593

3. Oxo-carbonsäuren mit
5 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_5N$	593
b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_5N$ (Methyl-acetyl-pyridin-dicarbon-säure)	593
c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_5N$	593

	Seite		Seite
d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_5N$ (z. B. Diphenylpiperidondicarbon- säure)	594	b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N$	606
4. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.		e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$	607
a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_6N$ [z. B. 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-pi- peridin-dicarbonsäure-(3.5)]	594	d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N$ (z. B. Indoxan- thinsäure, Dioxindolcarbonsäure)	608
b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_6N$ [z. B. Cyclopentan-dimalonsäure- (1.1)-monoimid]	599	e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$	611
c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_6N$	602	f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$	612
d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_6N$	603	g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_4N$ (Benzodioxindol- carbonsäure)	613
e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_6N$	604	h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_4N$	614
f) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-39}O_6N$	605	i) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_4N$ (z. B. Anthrapyri- doncarbonsäure)	615
5. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.		2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.	
Oxo-carbonsäuren $C_9H_9O_7N$	605	Dioxyphthalimidincarbonsäure $C_9H_7O_6N$	615
G. Oxy-oxo-carbonsäuren.		3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.	
1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.		Kryptopidinsäure	615
a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_4N$ (Oxyoxopiperidin- carbonsäure)	606		

V. Sulfonsäuren.

A. Monosulfonsäuren.		E. Oxy-sulfonsäuren.	
1. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3NS$ (z. B. Pyridinsulfonsäure)		1. Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen.	
2. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3NS$		a) Sulfonsäuren der Monoxy-Verbin- dungen $C_nH_{2n-5}ON$ (Oxypyridin- sulfonsäure)	
3. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3NS$ (z. B. Chinolinsulfonsäure)		b) Sulfonsäuren der Monoxy-Verbin- dungen $C_nH_{2n-11}ON$ (Oxychino- linsulfonsäure)	
4. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3NS$ (Tetrahydroacridinsulfonsäure)		c) Sulfonsäuren der Monoxy-Verbin- dungen $C_nH_{2n-15}ON$ (Oxycarb- azoldisulfonsäure)	
5. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3NS$ (Carbazolsulfonsäure)		d) Sulfonsäuren der Monoxy-Verbin- dungen $C_nH_{2n-21}ON$	
B. Disulfonsäuren.		2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.	
1. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-13}O_6NS_2$ (Tetrahydroacridindisulfonsäure)		z. B. Dioxycarbazoldisulfonsäure	
2. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_6NS_2$ (Carbazoldisulfonsäure)			
3. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-19}O_6NS_2$ (Phenylchinolindisulfonsäure)		3. Sulfonsäuren der Tetraoxy-Verbindungen.	
		z. B. Corydalinsulfonsäure, Papa- verinsulfonsäure	
C. Trisulfonsäuren.		4. Sulfonsäuren der Pentaoxy-Verbindungen.	
Carbazol-trisulfonsäure		Dehydrocorydalinsulfonsäure	
D. Tetrasulfonsäuren.			
Carbazol-tetrasulfonsäure			

	Seite
F. Oxo-sulfonsäuren.	
1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$ (Oxindol-sulfonsäure)	622
2. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$ (Phenyl-phthalimidinsulfonsäure)	622

	Seite
3. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}ON$	623
G. Oxy-oxo-sulfonsäuren.	
Methoxyacridonsulfonsäure	623
H. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.	
z. B. Phenylechinolin-carbonsäure-sulfonsäure	623

VI. Amine.

A. Monoamine.	
1. Monoamine $C_nH_{2n+2}N_2$ (z. B. 4-Amino-piperidin)	624
2. Monoamine $C_nH_{2n-2}N_2$	628
3. Monoamine $C_nH_{2n-4}N_2$ (z. B. Aminopyridin)	629
4. Monoamine $C_nH_{2n-6}N_2$ (z. B. Aminotetrahydrochinolin)	634
5. Monoamine $C_nH_{2n-8}N_2$ (z. B. 3-Amino-indol)	636
6. Monoamine $C_nH_{2n-10}N_2$ (z. B. Aminochinolin, Aminochinaldin, Lepidylamin)	637
7. Monoamine $C_nH_{2n-14}N_2$ (3-Amino-carbazol)	642
8. Monoamine $C_nH_{2n-16}N_2$ (z. B. Aminoacridin)	643
9. Monoamine $C_nH_{2n-18}N_2$ (z. B. Aminophenylechinolin)	644
10. Monoamine $C_nH_{2n-20}N_2$ (Aminobenzocarbazol)	645
11. Monoamine $C_nH_{2n-22}N_2$	645
12. Monoamine $C_nH_{2n-30}N_2$ (Aminodiphenyldihydroacridin)	646

B. Diamine.	
1. Diamine $C_nH_{2n-3}N_3$ (Diaminopyridin)	646
2. Diamine $C_nH_{2n-9}N_3$ (Diaminochinolin)	648
3. Diamine $C_nH_{2n-13}N_3$ (z. B. Diaminocarbazol)	648
4. Diamine $C_nH_{2n-15}N_3$ (z. B. Diaminoacridin)	649
5. Diamine $C_nH_{2n-19}N_3$ (z. B. Diaminobenzocarbazol)	651
6. Diamine $C_nH_{2n-23}N_3$ (Chrysanilin)	651
7. Diamine $C_nH_{2n-25}N_3$	651
8. Diamine $C_nH_{2n-29}N_3$	651
9. Diamine $C_nH_{2n-31}N_3$	652

C. Triamine.	
Triaminopyridin	652

D. Oxy-amine.	
<i>1. Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen.</i>	
a) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$ (Aminooxy-pyridin)	652
b) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$	653
c) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$ (z. B. Aminooxychinolin)	653
d) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$	655
e) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON$	656
<i>2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.</i>	
a) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$ (Aminodioxypyridin)	656
b) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$	656
c) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$ (z. B. Aminodioxychinolin)	657
d) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$	658
e) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$	658
<i>3. Aminoderivate der Trioxy Verbindungen.</i>	
„Aminogalipin“	658

E. Oxo-amine.	
<i>1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.</i>	
a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON$ [3-Aminopiperidon-(2)]	658
b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$ (Aminoacetyl-pyrrol)	659

	Seite
c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$ (z. B. 3-Amino-oxindol)	659
d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$	660
e) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON$	661
f) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$ (z. B. 2-Anilino-acridon)	662
g) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON$	663
h) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}ON$ (z. B. Anilino-benzoylen-chinolin)	663
i) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}ON$ (z. B. Dimethylanilinisatin)	663
k) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON$	664
l) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}ON$	664
m) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}ON$	664
n) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}ON$	665
o) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-41}ON$	666
2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.	
a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N$ (z. B. Anilinobernsteinsäureanil)	666
b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$	668
c) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$ (z. B. [3-Amino-phthalsäure]-imid)	668
d) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$	668
e) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$	669
f) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$	669
g) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$	670
h) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$	670
i) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}O_2N$	671
3. Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen.	
a) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$	671
b) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_3N$ (z. B. Amino-phthalyl-acridon)	671

4. Aminoderivate der Pentaoxo-Verbindungen.	
Amino-diphthalyl-acridon	673
F. Oxy-oxo-amine.	
1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.	
a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N$ (Amino-oxypiperidon)	673
b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$ (z. B. Amino-oxy-acetyl-chinolin)	673
c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$ (Amino-anthracyridon)	675
d) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$	675
2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.	
N-Benzoyl-colchinsäureanil	675
G. Amino-carbonsäuren.	
1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren.	
a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_2N$ (z. B. Aminopicolinsäure, Diaminoisonicotinsäure)	675
b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_2N$ (z. B. Tryptophan)	677
c) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_2N$ (Amino-chinolinicarbonsäure)	679
d) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_2N$ (z. B. Aminocarbazolcarbonsäure)	679
e) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_2N$ (z. B. Cyantrypaflavin)	680
f) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_2N$ (z. B. Amino-phenyl-cinchoninsäure)	681
g) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_2N$ (z. B. Amino-diphenyl-pyridin-carbonsäure)	683
h) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_2N$	683
i) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_2N$	683
2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren.	
6-Amino-2,4-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3,5)	683

	Seite		Seite
H. Amino-oxy-carbonsäuren.		2. Aminoderivate der	
Amino-oxy-phenyl-chinolin-carbon-		Oxy-oxo-carbonsäuren	
säure	684	mit 9 Sauerstoffatomen.	
		Monolactam der β . β' -Diamino- α . α' -	
J. Amino-oxo-carbonsäuren.		dioxy-adipinsäure- α . α' -dicarbon-	
1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren		säure	685
mit 3 Sauerstoffatomen.			
Amino-oxo-dimethyl-tetrahydro-		L. Aminosulfonsäuren.	
pyridin-carbonsäure	684	1. Aminoderivate der	
		Monosulfonsäuren.	
2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren		a) Aminoderivate der Monosulfon-	
mit 4 Sauerstoffatomen.		säuren $C_nH_{2n-5}O_3NS$ (Amino-	
Monolactam der 2'.5'-Diamino-ben-		pyridinsulfonsäure)	685
zophenon-dicarbonsäure-(2.4') . .	684	b) Aminoderivate der Monosulfon-	
		säuren $C_nH_{2n-15}O_3NS$ (z. B.	
3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren		Aminocarbazolsulfonsäure)	686
mit 7 Sauerstoffatomen.			
Brom-amino-pyrrolidon-carbon-		2. Aminoderivate der	
säure-brommalonsäure	685	Disulfonsäuren.	
		Aminocarbazoldisulfonsäure	686
K. Amino-oxy-oxo-carbonsäuren.			
1. Aminoderivate der		M. Amino-oxy-sulfonsäuren.	
Oxy-oxo-carbonsäuren		Dioxy-aminophenyl-dibenzo-acridin-	
mit 4 Sauerstoffatomen.		disulfonsäure	686
Amino-anthrapyridon-carbonsäure .	685		
		N. Amino-oxo-sulfonsäuren.	
		Amino-phthalyl-acridon-sulfonsäure	687

VII. Hydroxylamine.

Hydroxylamino-diphenyl-pyrrol-carbonsäure	688
---	-----

VIII. Hydrazine.

A. Hydrazinoderivate der Stammkerne.		B. Hydrazino-carbonsäuren.	
1. Monohydrazine $C_nH_{2n-3}N_3$ (z. B.		1. Hydrazinoderivate der Monocarbon-	
Hydrazinopyridin)	688	säuren $C_nH_{2n-7}O_2N$ (Hydrazino-	
2. Monohydrazine $C_nH_{2n-5}N_3$	689	pyridincarbon-säure)	691
3. Monohydrazine $C_nH_{2n-9}N_3$ (Hydr-		2. Hydrazinoderivate der Monocarbon-	
azinochinolin)	690	säuren $C_nH_{2n-21}O_2N$ (z. B.	
		Hydrazino-diphenyl-pyrrol-car-	
		bonsäure)	691

IX. Azo-Verbindungen.

A. Monoazoderivate der Stammkerne.		4. Monoazoderivate der Stammkerne	
1. Monoazoderivate der Stammkerne		$C_nH_{2n-11}N$ (z. B. Chinolinazo-	
$C_nH_{2n-3}N$	692	phenol)	695
2. Monoazoderivate der Stammkerne		5. Monoazoderivate der Stammkerne	
$C_nH_{2n-5}N$ (z. B. Pyridinazophe-		$C_nH_{2n-17}N$	696
nol, Azopyridin)	694	6. Monoazoderivate der Stammkerne	
3. Monoazoderivate der Stammkerne		$C_nH_{2n-21}N$ (Benzolazo-benzo-	
$C_nH_{2n-9}N$ (z. B. Benzolazopyr-		carbazol)	696
rocolin)	695		

	Seite		Seite
B. Azoderivate der Oxy-Verbindungen.		b) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen	
1. Azoderivate der		$C_nH_{2n-11}O_2N$ (z. B. Benzolazo-	
<i>Monooxy-Verbindungen.</i>		dioxisochinolin)	699
a) Azoderivate der Monooxy-Verbin-		C. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.	
dungen $C_nH_{2n-9}ON$ (z. B. Benzol-		Bis-benzolazo-pyrrol usw.	699
azoindoxyl)	696	D. Azoderivate der Carbonsäuren.	
b) Azoderivate der Monooxy-Verbin-		Azoderivate von Monocarbonsäuren . .	700
dungen $C_nH_{2n-11}ON$ (z. B. Benzol-		E. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren.	
azoxychinolin)	697	Benzolazo-oxy-methyl-pyrrol-carbon-	
2. Azoderivate der		säure	701
<i>Dioxy-Verbindungen.</i>		F. Azoderivate der Amine.	
a) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen		Benzolazo-diaminopyridin usw. . . .	701
$C_nH_{2n-5}O_2N$ (z. B. Benzolazo-di-			
oxypyridin)	698		
X. Diazo-Verbindungen.			
Pyridin-isodiazohydroxyd	702		
XI. Azoxy-Verbindungen.			
Azoxypyridin	702		
XII. Nitramine.			
Nitraminopyridin usw.	702		
XIII. Triazene.			
Benzoldiazoaminopyridin, Benzoldiazoaminochinaldin	703		
XIV. C-Arsen-Verbindungen.			
A. Verbindungen, die die Gruppe		2. Monoaronsäuren $C_nH_{2n-10}O_3NAs$	
AsO_2H_2 enthalten.		(Methylchinolinaronsäure)	704
Methylchinolyl-arsenoxyd	704	3. Monoaronsäuren $C_nH_{2n-14}O_3NAs$	
B. Verbindungen, die die Gruppe		(Benzoindolaronsäure)	704
AsO_2H_2 enthalten.			
1. Monoaronsäuren $C_nH_{2n-8}O_3NAs$			
(Methylindol-aronsäure)	704		
XV. C-Magnesium-Verbindungen.			
Pyrrolmagnesiumhydroxyd usw.	705		
XVI. C-Quecksilber-Verbindungen.			
A. Mono-hydroxymercuri-derivate		C. Hydroxymercuri-derivate der	
der Stammkerne.		Carbonsäuren.	
Hydroxymercuri-indol usw.	705	Hydroxymercuri-indol-carbonsäure,	
B. Hydroxymercuri-derivate der		Hydroxymercuri-oxychinolin-car-	
Oxy-Verbindungen.		bonsäure	706
Hydroxymercuri-methoxyphenyl-indol .	705	D. Hydroxymercuri-derivate der	
		Sulfonsäuren.	
		Hydroxymercuri-chinolin-sulfonsäure	
		usw.	706
Alphabetisches Register	707		
Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze	755		

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique (seit 1914 geteilt in: Annales de Chimie und Annales de Physique)
Am.	American Chemical Journal
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Ann. Phys.	Annalen der Physik (WIEN und PLANCK)
Ann. Physique	Annales de Physique
Ar.	Archiv der Pharmazie
Ar. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
Chem. N.	Chemical News
Ch. I.	Chemische Industrie
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches
Fr.	Zeitschrift für analytische Chemie (FRESSENIUS)
G.	Gazzetta Chimica Italiana
H.	Zeitschrift für physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. pr.	Journal für praktische Chemie
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchstationen
M.	Monatshefte für Chemie
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle
Ph. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)
Soc.	Journal of the Chemical Society of London
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie
Z. Kr.	Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen.

Jahr	A.	A. ch.	Am.	Am. Soc.	Ann. Phys.	Ar. Pth.	Ar.	B.	Bio-chem. J.	Bio. Z.	Bl.
1910	372-377	[8] 19-21	43-44	32	[4] 31-33	62-63	248	43		23-29	[4] 7
1911	378-385	22-24	45-46	33	34-36	64-66	249	44		30-37	9
1912	386-394	25-27	47-48	34	37-39	67-70	250	45		38-47	11
1913	395-402	28-30	49-50	35	40-42	71-74	251	46	7	48-57	13
1914	403-406	[9] 1-2		36	43-45	75-77	252	47	8	58-67	15
1915	407-410	3-4		37	46-48	78	253	48	9	68-71	17
1916	411	5-6		38	49-51	79	254	49	10	72-77	19
1917	412-413	7-8		39	52-54	80-81	255	50	11	78-84	21
1918	414-417	9-10		40	55-57	82-83	256	51	12	85-92	23
1919	418-419	11-12		41	58-60	84	257	52	13	93-100	25
1920	420-421	13-14		42	61-63	85-88	258	53	14	101-112	27
1921	422-425	15-16		43	64-66	89-91	259	54	15	113-126	29
1922	426-429	17-18		44	67-69	92-95	260	55	16	127-133	31
1923	430-434	[10] 1-2		45	70-72	96-100	261	56	17	134-143	33
1924	435-440	3-4		46	73-75	101-104	1924	57	18	144-164	35
1925	441-445	5-6		47	76-78	105-110	1925	58	19	155-166	37
1926	446-450	7-8		48	79-81	111-118	1926	59	20	167-179	39
1927	451-459	9-10		50	82-84	119-126	1927	60	21	180-191	41
1928	460-467	11-12		51	85-87	127-138	1928	61	22	192-203	43
1929	468-476	13-14		52	[5] 1-3	139-146	1929	62	23	204-216	45
1930	477-484	15-16		53	4-7	147-158	1930	63	24	217-229	47
1931	485-491				8-11	159-162	1931	64	25	230-243	49

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M. P.C.H.
1910	101-102	33	34	150-151	49	40	64-70		8	8	14	[2] 81-82	31
1911	103-104	34	35	152-153	50	41	71-76		9-10	9	15	83-84	32
1912	105-106	35	36	154-155	51	42	77-82		11-13	10	16	85-86	33
1913	107-108	36	37	156-157	52	43	83-88		14-16	11	17	87-88	34
1914	109-110	37	38	158-159	53	44	89-93		17-19	12	18	89-90	35
1915	111-112	38	39	160-161	54	45	94-96		20-23	13	19	91-92	36
1916	113-114	39	40	162-163	55	46	97-98		24-28	14	20	93-94	37
1917	115-116	40	41	164-165	56	47	99-100		29-32	15	21	95-96	38
1918	117	41	42	166-167	57	48	101-103	1	33-36	16	22	97-98	39

Jahr	Chem. N.	Ch. I. Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1919	118-119	42	168-169	58	49	104-108	2	37-40	17	23	99	40	60
1920	120-121	43	170-171	59	50	109-111	3	41-45	18	24	100	41	61
1921	122-123	44	172-173	60	51	112-117	4	46-49	19	25	101-103	42	62
1922	124-125	45	174-175	61	52	118-123	5	50-54	20	26	104-106	43	63
1923	126-127	46	176-177	62-63	53	124-131	6	55-58	21	27	108	44	64
1924	128-129	47	178-179	64-65	54	132-141	7	59-62	22	28	107-108	45	65
1925	130-131	48	180-181	66-67	55	142-150	8	63-66	23	29	109-111	46	66
1926	132-133	49	182-183	68-69	56	151-161	9	67-71	24	30	112-114	47	67
1927	134-135	50	184-185	70-72	57	162-172	10	72-75	25	31	115-117	48	68
1928	136-137	51	186-187	73-75	58	173-179	11	76-80	26	32	118-119	49-50	69
1929	138-139	52	188-189	76-78	59	180-185	12	81-84	27	33	120-123	51-54	70
1930	140-141	53	190-191	79-82	60	186-193	13	85-89	28	34	124-128	55-56	71
1931	142-143	54	192-193	83-86	61	194-203	14	90-94	29	35	129-131	57-58	72
Jahr	Ph. Ch.	R.	R. A. L.	Soc.	Z. anorg. Ch.	Z. ang. Ch.	Z. El. Ch.	Z. Kr.	Ж.				
1910	70-74	29	[5] 19	97	65-68	23	16	47	42				
1911	75-77	30	20	99	69-72	24	17	48-49	43				
1912	78-80	31	21	101	73-78	25	18	50	44				
1913	81-85	32	22	103	79-83	26	19	51-52	45				
1914	86-88	33	23	105	84-89	27	20	53	46				
1915	89-90	34	24	107	90-93	28	21	54	47				
1916	91	35	25	109	94-98	29	22	}	48				
1917		36	26	111	99-101	30	23		55	49			
1918	92	37	27	113	102-104	31	24						
1919	93	38	28	115	105-108	32	25		50-52				
1920	94-96	39	29	117	109-114	33	26	56	53				
1921	97-99	40	30	119	115-119	34	27	57	54-55				
1922	100-102	41	31	121	120-125	35	28	58-59					
1923	103-107	42	32	123	126-131	36	29	60-61	56-57				
1924	108-113	43	33	125	132-141	37	30	63-64	58				
1925	114-118	44	[6] 1-2	127	142-149	38	31	65	59				
1926	119-124	45	3-4	129	150-158	39	32	66-68	60				
1927	125-130	46	5-6	1927	159-167	40	33	69-72	61				
1928	131-A 139; B 1	47	7-8	1928	168-176	41	34	73-76	62				
1929	A 140-145; B 2-6	48	9-10	1929	177-184	42	35	77-80	1(63)				
1930	A 146-151; B 7-10	49	11-12	1930	185-194	43	36						
1931	A 152-157; B 11-14	50	13-14	1931	195-202	44	37						

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
<i>Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.</i>	Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
<i>Act. chem. Fenn.</i>	Acta Chemica Fennica
<i>Akad. Amsterdam Versl.</i>	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
<i>Am. J. Pharm.</i>	American Journal of Pharmacy
<i>Am. J. Physiol.</i>	American Journal of Physiology
<i>Am. J. Sci.</i>	American Journal of Science
<i>An. Españ.</i>	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
<i>Ann. Acad. Sci. Fenn.</i>	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
<i>Ann. Chim. applic.</i>	Annali di Chimica applicata
<i>Ann. Physique</i>	Annales de Physique
<i>Ann. scient. Jassy</i>	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
<i>Anz. Krakau. Akad.</i>	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau
<i>Apoth. Ztg.</i>	Apotheker-Zeitung
<i>Arb. Gesundh.-Amt</i>	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte
<i>Arch. Anat. Physiol.</i> (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
<i>Arch. Farm. sperim.</i>	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
<i>Arch. Hyg.</i>	Archiv für Hygiene
<i>Arch. Sci. phys. nat.</i> Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
<i>Ark. Kem. Min.</i>	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
<i>Atti Accad. Torino</i>	Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino
<i>Ber. Dtsch. pharm. Ges.</i>	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt)
<i>Ber. Heidelberg Akad.</i>	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
<i>Berl. Klin. Wchschr.</i>	Berliner Klinische Wochenschrift
<i>Biochem. J.</i>	Biochemical Journal
<i>Bl. Acad. Belg.</i>	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
<i>Bl. Assoc. Chimistes de</i> <i>Sucr. et Dist.</i>	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de la France
<i>Bl. Soc. chim. Belg.</i>	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
<i>Bl. Soc. Natural.</i> Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
<i>Boll. chim. farm.</i>	Bolletino chimico-farmaceutico
<i>Brennstoffchemie</i>	Brennstoff-Chemie
<i>Bulet.</i>	Buletinul Societatii de Stiinte din Bucuresti
<i>Bull. Bur. Mines</i>	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
<i>Carnegie Inst. Publ.</i>	Carnegie Institution of Washington, Publications
<i>C. Bakt. Parasitenk.</i>	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
<i>C. Bioch. Bioph.</i>	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
<i>Chemische Apparatur</i>	Chemische Apparatur
<i>Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.</i>	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
<i>Chem. met. Eng.</i>	Chemical and Metallurgical Engineering
<i>Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.</i>	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
<i>Chem. Weekbl.</i>	Chemisch Weekblad
<i>Colleg.</i>	Collegium
<i>C.r. Trav. Lab. Carlsberg</i>	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg

Abkürzung	Titel
<i>D.</i>	DINGLER ^{*)} Polytechnisches Journal
<i>Danske Videnskab. Selskab</i>	Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
<i>Dtsch. med. Wchschr.</i>	Deutsche medizinische Wochenschrift
<i>Färber-Ztg.</i>	Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
<i>Farbenztg.</i>	Farben-Zeitung
<i>Finska Kemistsamfundets Medd.</i>	Finska Kemistsamfundets Meddelanden
<i>Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.</i>	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
<i>Frdl.</i>	FRIEDLAENDER ^{*)} Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an
<i>Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle</i>	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
<i>Gildem.-Hoffm.¹⁾</i>	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN. Die ätherischen Öle. 3. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1928—1931)
<i>Giorn. Farm. Chim. Gm.</i>	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
<i>Groth, Ch. Kr.</i>	L. GMELIN ^{*)} Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848—1868)
<i>Helv.</i>	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
<i>J. biol. Chem.</i>	Helvetica Chimica Acta
<i>J. Chim. phys.</i>	Journal of Biological Chemistry
<i>J. Franklin Inst.</i>	Journal de Chimie physique
<i>J. Gasbel.</i>	Journal of the Franklin Institute
<i>J. ind. eng. Chem.</i>	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
<i>J. Inst. Brewing</i>	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
<i>J. Landw.</i>	Journal of the Institute of Brewing
<i>J. Pharmacol. exp. Ther.</i>	Journal für Landwirtschaft
<i>J. Pharm. Chim.</i>	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
<i>J. phys. Chem.</i>	Journal de Pharmacie et de Chimie
<i>J. Physiology</i>	Journal of Physical Chemistry
<i>J. Soc. chem. Ind.</i>	Journal of Physiology
<i>J. Th.</i>	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
<i>J. Washington Acad. Kali</i>	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie
<i>Koll. Beih.</i>	Journal of the Washington Academy of Sciences
<i>Koll. Z.</i>	Kali
<i>Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.</i>	Kolloidchemische Beihefte
<i>Midl. Drug. Pharm. Rev.</i>	Kolloid-Zeitschrift
<i>Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg.</i>	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
<i>Monit. scient.</i>	Midland Druggist and pharmaceutical Review
<i>Münch. med. Wchschr.</i>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
<i>Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje</i>	Moniteur Scientifique
<i>Naturwiss.</i>	Münchener medizinische Wochenschrift
<i>Öst.-ung.Z.Zucker-Ind.</i>	Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje
	Naturwissenschaften
	Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft

¹⁾ Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 2. Aufl.

Abkürzung	Titel
<i>Petroleum</i>	Petroleum
<i>Pflügers Arch. Physiol.</i>	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
<i>Pharm. J.</i>	Pharmaceutical Journal (London)
<i>Pharm. Post</i>	Pharmazeutische Post
<i>Philippine J. Sci.</i>	Philippine Journal of Science
<i>Phil. Mag.</i>	Philosophical Magazine and Journal of Science
<i>Phil. Trans.</i>	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
<i>Photographic J.</i>	The Photographic Journal (London)
<i>Phys. Rev.</i>	Physical Review
<i>Phys. Z.</i>	Physikalische Zeitschrift
<i>Pr. Cambridge Soc.</i>	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
<i>Pr. chem. Soc.</i>	Proceedings of the Chemical Society (London)
<i>Pr. Imp. Acad. Tokyo</i>	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
<i>Pr. Roy. Irish Acad.</i>	Proceedings of the Royal Irish Academy
<i>Pr. Roy. Soc.</i>	Proceedings of the Royal Society (London)
<i>Pr. Roy. Soc. Edinburgh</i>	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
<i>Schimmel & Co. Ber.</i>	Berichte von SCHIMMEL & Co.
<i>Schultz, Tab. ¹⁾</i>	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 5. Aufl. (Berlin 1914 [Neudruck 1920]); 7. Aufl. (Leipzig 1931—1932)
<i>Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.</i>	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
<i>Skand. Arch. Physiol.</i>	Skandinavisches Archiv für Physiologie
<i>Svensk Kemisk Tidskr.</i>	Svensk Kemisk Tidskrift
<i>Therapeut. Monatsch.</i>	Therapeutische Halbmonatshefte
<i>Trans. New Zealand Inst.</i>	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
<i>Z. Deutsch. Öl- u. Fettind.</i>	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
<i>Z. exp. Path. Ther.</i>	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921 Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
<i>Z. ges. Naturw.</i>	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
<i>Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen</i>	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
<i>Z. Nahr.-Genußm.</i>	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
<i>Z. öffentl. Ch.</i>	Zeitschrift für öffentliche Chemie
<i>Z. wiss. Mikr.</i>	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
<i>Z. wiss. Phot.</i>	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
<i>Z. Zuckerind. Böhmen</i>	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der tschechoslowakischen Republik)

¹⁾ Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 5. Aufl.

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	lin.-ang.	= linear-angular
ac.	= alicyolisch	m-	= meta-
äther.	= ätherisch	Min.	= Minute
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
		Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
akt.	= aktiv	ms-	= meso-
alkal.	= alkalisch	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
alkoh.	= alkoholisch	n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
ang.	= angular	o-	= ortho-
Anm.	= Anmerkung	opt.-akt.	= optisch-aktiv
ar.	= aromatisch	p-	= para-
asymm.	= asymmetrisch	prim.	= primär
At.-Gew.	= Atomgewicht	Priv.-Mitt.	= Privatmitteilung
B.	= Bildung	Prod.	= Produkt
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik	racem.	= racemisch
ber.	= berechnet	RV	= Reduktionsvermögen
bezw.	= beziehungsweise	S.	= Seite
ca.	= circa	s.	= siehe
D	= Dichte	s. a.	= siehe auch
D ₄ ²⁰	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°	s. o.	= siehe oben
Darst.	= Darstellung	s. u.	= siehe unten
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	sek.	= sekundär
E	= Erstarrungspunkt	spezif.	= spezifisch
Einw.	= Einwirkung	Spl.	= Supplement
Ergw.	= Ergänzungswerk (des Beilstein-Handbuchs)	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
F	= Schmelzpunkt	stdg.	= stündig
gem.-	= geminus-	symm.	= symmetrisch
Hptw.	= Hauptwerk (des Beilstein-Handbuchs)	Syst. No.	= System-Nummer
inakt.	= inaktiv	Temp.	= Temperatur
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	tert.	= tertiär
konz.	= konzentriert	tl., tle., tln.	= Teil, Teile, Teilen
korrr.	= korrigiert	V.	= Vorkommen
Kp	= Siedepunkt	verd.	= verdünnt
Kp ₇₆₀	= Siedepunkt unter 760 mm Druck	vgl. a.	= vergleiche auch
lin.	= linear	vic-	= vicinal-
		Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wäßrig
		Zers.	= Zersetzung
		%	= Prozent
		‰	= prozentig

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	θ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ρ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m ² , cm ² , mm ²	=	Quadratmeter, Quadratcentimeter, Quadratmillimeter
m ³ , cm ³ , mm ³	=	Kubikmeter, Kubikcentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l	=	Liter
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
°	=	Celsiusgrad
° absol.	=	Grad der absoluten Skala
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm.	=	760 mm Hg
dyn	=	gcm/sec ²
megadyn	=	10 ⁶ dyn
bar	=	dyn/cm ²
megabar	=	10 ⁶ bar
Å	=	10 ⁻⁷ mm
mμ	=	10 ⁻⁶ mm
μ	=	10 ⁻³ mm
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
V	=	Volt
Joule	=	Joule

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk.

1. Die in *Klammern gesetzten, kursiv gedruckten Zahlen* hinter den Namen von Verbindungen geben die Seite an, auf der die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.

2. Findet man im Text eine *geschweifte Klammer* {...}, so bedeutet dies, daß die an die Klammer sich unmittelbar anschließenden Angaben nur Ergänzungen zu denselben Sätzen des Hauptwerkes sind, die durch die in der Klammer angeführten Stichworte gekennzeichnet sind.

3. In den *Seitenüberschriften* findet man in **fetter Kursivschrift** diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

4. *Berichtigungen* zum Hauptwerk sind in **Kursivschrift** gesetzt.

DRITTE ABTEILUNG

**HETEROCYCLISCHE
VERBINDUNGEN**

(FORTSETZUNG)

8. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 1 N).

I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_n H_{2n+1} N$.

1. **Äthylenimin** $C_2H_5N = H_2C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH_2$ (S. 1). Kinetik der Umwandlung des Hydrobromids in β -Brom-äthylamin durch überschüssige Bromwasserstoffsäure: FREUNDLICH, NEUMANN, *Ph. Ch.* 87, 74; Gleichgewicht des Hydrobromids mit β -Brom-äthylamin in neutraler Lösung: F., N., *Ph. Ch.* 87, 81.

2. **C-Methyl-äthylenimin, Propylenimin** $C_3H_7N = H_2C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot CH_3$ (S. 3).

B. Man behandelt das Pikrat des β -Brom-propylamins oder des β -Brom-isopropylamins mit verd. Natronlauge bei 50° (GABRIEL, OHLE, *B.* 50, 816).

3. Stammkerne C_4H_9N .

1. **Tetramethylenimin, Pyrrolidin** $C_4H_9N = \begin{smallmatrix} H_2C & - & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & - & NH & - & CH_2 \end{smallmatrix}$ (S. 4). V. Das Vorkommen in Tabakpflanzen konnte nicht bestätigt werden (CIAMICIAN, RAVENNA, *A. ch.* [9] 4, 20). — B. Kinetik der Bildung aus δ -Chlor-butylamin in alkal. Lösung bei 25°: FREUNDLICH, KRESTOWNIKOW, *Ph. Ch.* 76, 94. Bei der Hydrierung von Pyrrol in Eisessig-Lösung bei Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, HATT, *B.* 45, 1477). — Viscosität bei 25°: 0,00697 g/cmsec (THOLE, *Soc.* 105, 2011). — Liefert mit 1 Mol 1.4-Dibrom-butan oder 1.4-Dijod-butan in Gegenwart von 1 Mol NaOH in wäßr. Lösung N.N-Tetramethylen-pyrrolidiniumbromid bzw. -jodid; reagiert analog mit 1.5-Dibrom-pentan (v. BRAUN, *B.* 49, 972, 973 Anm.).

N-Methyl-pyrrolidin $C_5H_{11}N = C_4H_8N \cdot CH_3$ (S. 4). B. Aus 1.4-Dibrom-butan und Methylamin in Alkohol (v. BRAUN, *B.* 49, 971).

N.N-Dimethyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_6H_{13}ON = C_4H_8N(CH_3)_2 \cdot OH$ (S. 4). B. Das Benzoat entsteht neben Benzoesäure-[δ -dimethylamino-butylester] (?) beim Erwärmen von Benzoesäure-[δ -brom-butylester] mit Dimethylamin in Benzol auf dem Wasserbad; beim Behandeln des Benzoats mit konz. Salzsäure erhält man das Chlorid (v. BRAUN, *B.* 49, 970). — $2C_6H_5N \cdot Cl + PtCl_4$. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 226—228°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Benzoat. Löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

N-Äthyl-pyrrolidin $C_6H_{13}N = C_4H_8N \cdot C_2H_5$. B. Aus 1.4-Dijod-butan und Äthylamin in Alkohol (v. BRAUN, *B.* 44, 1256). — Basisch riechende Flüssigkeit. Kp: 106°. Löslich in Wasser. — Liefert bei Einw. von Bromcyan und nachfolgender Umsetzung mit Piperidin N-[δ -(Äthyl-cyan-amino)-butyl]-piperidin (S. 20). — Chloroplatinat. Äußerst leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_6H_{13}N + C_6H_5O_7N_3$. Blättchen. F: 185°. Schwer löslich in Alkohol.

N-Propyl-pyrrolidin $C_7H_{15}N = C_4H_8N \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 1.4-Dijod-butan und 3 Mol Propylamin in Alkohol (v. BRAUN, *B.* 44, 1254). — Basisch riechende Flüssigkeit. Kp: 130°. Löslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Bromcyan und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Piperidin N-[δ -(Propyl-cyan-amino)-butyl]-piperidin. — Chloro-

platinat $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. Zersetzt sich bei 184—190°. — Pikrat $C_7H_{15}N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Blätter. F: 105°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-n-Amyl-pyrrolidin $C_7H_{15}N = C_4H_9N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von 1.4-Dibrom-butan mit 3 Mol n-Amylamin in Alkohol (v. BRAUN, B. 49, 2641). — Kp: 179°. — Pikrat. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119°.

N-Methyl-N-n-amy-pyrrolidiniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON = C_4H_9N(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. — Jodid $C_{10}H_{23}N \cdot I$. B. Aus N-n-Amyl-pyrrolidin und Methyljodid (v. BRAUN, B. 49, 2642). Hygroskopisch. F: 169—170°. Leicht löslich in Alkohol.

N-Allyl-pyrrolidin $C_7H_{13}N = C_4H_9N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$. B. Aus 2 Mol Pyrrolidin und 1 Mol Allyljodid (v. BRAUN, MÜLLER, B. 50, 292). — Flüchtig mit Wasser- und Ätherdampf. — Chloraurat. F: 97—98°. Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. F: 205°. Leicht löslich in Wasser.

N-[2-Vinyl-benzyl]-pyrrolidin $C_{13}H_{17}N = C_4H_9N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CH_3$. B. Bei der Destillation von N,N-Tetramethylen-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd (Syst. No. 3062) unter vermindertem Druck (v. BRAUN, B. 49, 2635). — Kp₂₁: 147—148°. — Liefert bei Einw. von Bromcyan o-Vinyl-benzylbromid, N-Cyan-pyrrolidin und N,N-Bis-[2-vinyl-benzyl]-pyrrolidiniumbromid (s. u.). — Chloroplatinat $2C_{13}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 155°. — Pikrat. F: 110—111°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

N-Methyl-N-[2-vinyl-benzyl]-pyrrolidiniumhydroxyd $C_{14}H_{21}ON = C_4H_9N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{20}N \cdot I$. B. Beim Behandeln von N-[2-Vinyl-benzyl]-pyrrolidin mit Methyljodid (v. BRAUN, B. 49, 2635). Krystalle (aus Alkohol). F: 129°.

N,N-Bis-[2-vinyl-benzyl]-pyrrolidiniumhydroxyd $C_{22}H_{27}ON = C_4H_9N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CH_3)_2 \cdot OH$. — Bromid $C_{22}H_{26}N \cdot Br$. B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von N-[2-Vinyl-benzyl]-pyrrolidin mit Bromcyan in Äther (v. BRAUN, B. 49, 2635). — F: 100°. Ist sehr hygroskopisch. Unlöslich in Äther.

N,N-Tetramethylen-pyrrolidiniumhydroxyd, Bis-tetramethylen-ammonium-hydroxyd $C_8H_{17}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle N(OH) \langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Das Bromid bzw. Jodid erhält man beim Erwärmen von Pyrrolidin mit 1 Mol 1.4-Dibrom-butan bzw. 1.4-Dijod-butan bei Gegenwart von 1 Mol Natronlauge in verdünnter wäßriger Lösung (v. BRAUN, B. 49, 973 Anm.). — Chlorid, Bromid und Jodid sind äußerst hygroskopisch. — Chloroplatinat $2C_8H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. Blättchen. F: 230°. Leicht löslich in heißem Wasser.

N-[ε-Oxy-n-amy]-pyrrolidin $C_9H_{19}ON = C_4H_9N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Beim Verseifen von N-[ε-Benzoyloxy-n-amy]-pyrrolidin (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, B. 49, 975). — Kp₁₀: 142—143°. — Hydrochlorid. F: 77—79°. Ist sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{19}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 84°.

N-[ε-Benzoyloxy-n-amy]-pyrrolidin $C_{16}H_{23}O_2N = C_4H_9N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Umsetzen von Benzoesäure-[ε-brom-n-amy]ester mit Pyrrolidin in Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, B. 49, 975). — Geht beim Erhitzen auf etwas über 100° in N,N-Tetramethylen-piperidiniumbenzoat über.

N-[β,γ-Dioxy-propyl]-pyrrolidin $C_7H_{15}O_2N = C_4H_9N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Bei der Hydrierung von N-[β,γ-Dioxy-propyl]-pyrrol in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (HESS, B. 46, 3123; BAYER & Co., D. R. P. 283333; C. 1915 I, 927; *Frdl.* 12, 798). — Kp₁₈: 145—150° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (H.). — Kaliumsalz. Hygroskopische Krystalle. Wird durch Wasser zerlegt (H.).

N,N'-[Diphenylen-(4,4')] - bis - [2.2.5.5 - tetrachlor - pyrrolidin] $C_{20}H_{16}N_2Cl_8 = \begin{matrix} H_2C \cdot CCl_2 \\ H_2C \cdot CCl_2 \end{matrix} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N \langle \begin{matrix} CCl_2 \cdot CH_2 \\ CCl_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Beim Erhitzen von N,N'-[Diphenylen-(4,4')] - disuccinimid (Syst. No. 3201) mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 230° (SIMONYI, B. 47, 2661). — Gelbe Krystalle (aus Anilin + Alkohol). F: 162°.

2. 2-Methyl-trimethylenimin $C_4H_9N = H_2C \cdot CH_2 \cdot \underset{\substack{| \\ -NH-}}{CH} \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen

von γ-Amino-butylalkohol mit Salzsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Alkali (BAYER & Co., D. R. P. 247144; C. 1912 II, 159; *Frdl.* 10, 1016). — Stechend ammoniakalisch riechendes Öl. Kp: 75°. Raucht an der Luft. Löslich in Wasser. — Liefert bei Methylierung mit Methyljodid, Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Silberoxyd und nachfolgender Destillation Dimethyl-[α-methyl-allyl]-amin.

4. Stammkerne $C_5H_{11}N$.

1. *Pentamethylenimin, Piperidin* $C_5H_{11}N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{matrix}$ (S. 6).

Bildung.

Kinetik der Bildung des Hydrochlorids aus ε -Chlor-n-amyloamin in wäßr. Lösung bei 25°: FREUNDLICH, KRESTOWNIKOW, *Ph. Ch.* **76**, 80; in Benzol-, Nitrobenzol- und Tetrachloräthan-Lösungen: FR., RICHARDS, *Ph. Ch.* **79**, 682. Piperidin bildet sich bei der Hydrierung von Pyridin in Gegenwart von kolloidalem Platin in Essigsäure (SKITA, MEYER, *B.* **45**, 3592) oder in verd. Salzsäure (SK., BRUNNER, *B.* **49**, 1600). Bei der elektrolitischen Reduktion von Pyridin in verd. Schwefelsäure an einer Thalliumkathode (ZERBES, *Z. El. Ch.* **15**, 624). Neben geringen Mengen α,α -Dipiperidyl und γ,γ -Dipiperidyl (Syst. No. 3461) bei der elektrolitischen Reduktion von konz. Lösungen von Pyridin in Schwefelsäure an einer Bleikathode (EMMERT, *B.* **46**, 1718).

Physikalische Eigenschaften.

F: —9° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 157). D_4^{20} : 0,8606 (TSCHELINZEW, TRONOW, *Ж.* **46**, 1888). D_4^{20} : 0,8564; D_4^{20} : 0,8336; D_4^{20} : 0,8033 (KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, *Ph. Ch.* **83**, 489; *Ж.* **44**, 1972; vgl. a. J.). Viscosität bei 25°: 0,0137 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011), 0,01362 g/cm sec (Kv., SH.); bei 50°: 0,00845; bei 80°: 0,00738 g/cm sec (Kv., SH.). Oberflächenspannung zwischen —19° (32,8 dyn/cm) und +104,5° (19,2 dyn/cm): J.; vgl. MORGAN, OWEN, *Am. Soc.* **33**, 1718. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **97**, 705; der Lösung in neutralem und angesäuertem Alkohol: P., *Soc.* **103**, 2286; vgl. a. HERRMANN, *C.* **1919** III, 758. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 23; *A. ch.* [8] **19**, 59.

S. 7, Zeile 20 v. o. statt „zwischen —6° und +11°“ lies „zwischen 12° und 31°“.

Verteilung zwischen Benzol und Wasser: v. GEORGIEVICS, *M.* **36**, 404; *Ph. Ch.* **90**, 57. Einfluß auf die Löslichkeit von d-Camphocarbonsäure in m-Xylol: BREDIG, *Z. El. Ch.* **24**, 294. Kryoskopisches Verhalten von Gemischen mit d-Camphocarbonsäure in Benzol bzw. Acetophenon: BR. Ebullioskopisches Verhalten von Gemischen mit Trichloressigsäure in Chloroform, mit Pikrinsäure in Alkohol bzw. Chloroform sowie mit Benzoesäure in Alkohol, Äther bzw. Benzol: BR. Dichte und Viscosität binärer Gemische von Piperidin mit Äthylsenföhl bzw. Allylsenföhl: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, *Ph. Ch.* **83**, 489, 498; *Ж.* **44**, 1972, 1983. Wärmetönung beim Lösen von Piperidin in Benzol: TSCHELINZEW, TRONOW, *Ж.* **46**, 1887; *C.* **1915** II, 540. Elektrische Leitfähigkeit der freien Base und ihres d-camphocarbonsäuren Salzes in Acetophenon: CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 566; von Piperidin-Lösungen in 99,8%igem Alkohol: HÄGGLUND, *J. Chim. phys.* **10**, 215; *C.* **1911** II, 825. Konduktometrische Titration: v. WEISSE, MEYER-LÉVY, *J. Chim. phys.* **14**, 282. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser bei 18°: v. W., L.; in 99,8%igem Alkohol: HÄ.; vgl. a. RIMBACH, VOLK, *Ph. Ch.* **77**, 402. Zerstäubungs-Elektrizität von Piperidin enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 242. Katalytischer Einfluß auf die Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser unter Druck: BREDIG, *Z. El. Ch.* **20**, 490. Piperidin beschleunigt die Abspaltung von Kohlendioxyd aus d-Camphocarbonsäure in m-Xylol und Acetophenon bei 80° (BR., *Z. El. Ch.* **24**, 286) sowie aus rechtsdrehender 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) in Acetophenon bei 40° (CREIGHTON, *Ph. Ch.* **81**, 552, 555). Einfluß auf das optische Drehungsvermögen von Cinchonidin-nitrat in Methanol und in Alkohol: RI., V.

Chemisches Verhalten.

Piperidin wird beim Bestrahlen mit ultraviolettem Licht unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **152**, 377). Liefert bei langer Belichtung in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Sauerstoff geringe Mengen einer Verbindung $C_5H_{11}ON$ (S. 7); daneben entstehen Ameisensäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure (?) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **48**, 183; *R. A. L.* [5] **24** I, 93). Gibt bei Einw. von Chloramin N-Amino-piperidin (FORSTER, *Soc.* **107**, 267). Bei aufeinanderfolgendem Behandeln von Piperidin mit Methyljodid (NEOGI, *Soc.* **99**, 1600) bzw. Äthyljodid (NEOGI, *Soc.* **101**, 1611) und Silbernitrit wurden die Verbindungen $C_6H_{14}O_2N_2$ (?) bzw. $C_7H_{16}O_2N_2$ (?) isoliert [hygroskopische Tafeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther]. Beim Erwärmen mit je 1 Mol 1,4-Dibrom-butan bzw. 1,4-Dijod-butan und verd. Natronlauge erhält man N,N-Tetramethylen-piperidiniumbromid bzw. -jodid (v. BRAUN, *B.* **49**, 972). Mit 1,6-Dijod-hexan reagiert Piperidin in alkoh. Lösung unter Bildung von α,ζ -Dipiperidino-hexan (v. BR., *B.* **43**, 2861) und Pentamethylen-hexamethylen-ammoniumjodid (S. 27) (MÜLLER, RÖLZ, *B.* **61** [1928], 573; vgl. v. BR.). Beim Erhitzen von Piperidin bzw. seinem Hydrochlorid mit Formaldehyd-Lösung auf 110—120° (HESS, WISSING, *B.* **48**, 1911), auch bei

Gegenwart von Isopropylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 287802; C. 1915 II, 1033; *Frdl.* 12, 800) entstehen N-Methyl-piperidin und N,N'-Methylen-di-piperidin. Reaktion mit Benzol-sulfochlorid in wasserfreiem Äther: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* 39, 2451. Piperidin liefert mit Salicylaldehyd und 2-Methyl-indol in Alkohol 2-Methyl-3-[2-oxy- α -piperidino-benzyl]-indol (Syst. No. 3425) (SCHOLTZ, B. 46, 2144).

Physiologische Wirkung, Verwendung, Analytisches.

Einfluß von Piperidin auf Pflanzenwachstum und Samenkeimung: CAMERON, *J. phys. Chem.* 14, 421; BOROWIKOW, *Bio. Z.* 50, 120; SIGMUND, *Bio. Z.* 62, 303; TRAUBE, ROSENSTEIN, *Bio. Z.* 95, 91. Piperidin dient als Stickstoffquelle für Schimmelpilze und Hefen (EHRlich, *Bio. Z.* 79, 157). Wirkung auf den Muskel: VELEY, WALLER, C. 1910 II, 1071. Hämolyse durch Piperidin: FÜHNER, GREB, *Ar. Pth.* 69, 351. — Verwendung als Vulkanisationsbeschleuniger: BAYER & Co., D. R. P. 266618; C. 1913 II, 1834. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* 17, 275. Piperidin bildet ein in verd. Alkohol schwer lösliches Pikrolonat, das zur quantitativen Bestimmung dienen kann (FREUNDLICH, KRESTOWNIKOW, *Ph. Ch.* 76, 81).

Salze und additionelle Verbindungen von Piperidin.

$C_5H_{11}N + HCl$. F: 244—245° (korr.) (SKITA, BRUNNER, B. 49, 1600). Adsorption aus wäßr. Lösung durch Blutkohle: FREUNDLICH, RICHARDS, *Ph. Ch.* 79, 694. Bei 25° löst 1 l Wasser 5,19 Mol Piperidinhydrochlorid (FR., R., *Ph. Ch.* 79, 692). Löslichkeit in wasserhaltigem Tetrachloräthan, Benzol und Nitrobenzol: FR., R. Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und wasserhaltigem Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 89, 141. — $C_5H_{11}N + 2HCl$. Beginnt bei ca. 38,5° zu schmelzen; ist bei ca. 50° völlig geschmolzen (EPHRAIM, HOCHULI, B. 48, 632). Chlorwasserstoff-Dampfdruck zwischen 0° (79 mm) und 51,5° (927 mm): E., H. — $C_5H_{11}N + HI$. Nadeln. Erweicht bei 172° (DEHN, *Am. Soc.* 34, 294). — $C_5H_{11}N + SO_3$. Vgl. hierzu Schwefligsäure-monopiperidid, S. 24. — $C_5H_{11}N + SeO_3$. Vgl. hierzu Selenigsäure-monopiperidid, S. 24. — $C_5H_{11}N + HNO_3$. Hygroskopische Tafeln (NEOGI, *Soc.* 99, 1599; vgl. *Soc.* 105, 1273). Sublimiert unter 10—20 mm Druck bei 75—100°; F: 110° (N., *Soc.* 99, 1599). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (N.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HARPER, MACBETH, *Soc.* 107, 91. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts unter Bildung von N-Nitroso-piperidin (N., *Soc.* 99, 1599).

$C_5H_{11}N + HCl + AuCl_3$. F: 219° (CIAMICIAN, SILBER, B. 48, 184; R. A. L. [5] 24 I, 93). — $C_5H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Rotviolette Prismen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* 85, 396). — $C_5H_{11}N + 2HgCl_2$. Tiefgelb. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösungen: RAY, DEAR, *Soc.* 103, 6. — $C_5H_{11}N + HBr + HgBr_2$. Nadeln oder Tafeln. F: 143° (DEHN, *Am. Soc.* 34, 290). — $C_5H_{11}N + HI + HgI_2$. Nadeln. F: 104° (D., *Am. Soc.* 34, 294). — $3C_5H_{11}N + BB_3$. B. Aus Piperidin und Tetraborbromid in Tetrachlorkohlenstoff (JOHNSON, *J. phys. Chem.* 16, 17). Gibt sehr leicht Bromwasserstoff ab. — $2C_5H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* 86, 179). Rhombisch (WEINZIERL). — $2C_5H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbene und rote Krystalle (G., FL., *Z. anorg. Ch.* 86, 193). Rhombisch (WEINZIERL). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + RuCl_3$. Schwarze Nadeln (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] 91, 112). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + RuCl_4$. Schwarze Krystalle (G., KR., *J. pr.* [2] 91, 115). — $2C_5H_{11}N + PdCl_2$. Gelbe Krystalle (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* 95, 163). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + PdCl_4$. Dunkelrotbraune Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* 95, 146). — $2C_5H_{11}N + PdBr_2$. Gelbe Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* 95, 166). — $2C_5H_{11}N + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelrote, monokline(?) Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* 95, 155). — $2C_5H_{11}N + PdI_2$. Graue Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* 95, 167). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + OsCl_4$. Pleochroitische (hellgrün und dunkelgrün), im reflektierten Licht hellbraunrote rhombische (?) Nadeln (GUTBIER, MEHLER, *Z. anorg. Ch.* 89, 338). — $2C_5H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelbraune Nadeln (G., M., *Z. anorg. Ch.* 89, 331). — $2C_5H_{11}N + 2HCl + IrCl_4$. Rotbraune Krystalle (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* 89, 351). — $2C_5H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Prismen (G., RAUSON, *J. pr.* [2] 88, 424).

$C_5H_{11}N + 2CBr_4$. Nadeln. F: 148° (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* 33, 1593). Wird von Wasser zersetzt. — $C_5H_{11}N + CHI_3$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 107° (DEHN, CONNER, *Am. Soc.* 34, 1413). Zerfällt bei der Destillation mit Wasserdampf in Piperidinhydrojodid, Jodoform, Ameisensäure und Dijodacetylen. Beim Behandeln mit kaltem Wasser erhält man Piperidinhydrojodid und Jodoform. — $C_5H_{11}N + CH(NO_2)_3$. Blätter (aus Chloroform + Essigester). Zersetzt sich bei 100° (E. SCHMIDT, B. 52, 411). — $C_5H_{11}N + 2CCl_4$. Nadeln (aus Chloroform oder Chloroform + Äther). F: 147° (DEHN, *Am. Soc.* 34, 294). Wird bei der Destillation mit Wasserdampf zerlegt. — $C_5H_{11}N + 2C_2I_6$. Nadeln. F: 161° (DEHN, *Am. Soc.* 33, 1600). — Salz des 2,4,6-Trinitro-phenols, Piperidinipikrat $C_5H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$ (S. 13). F: 151—152° (VANZETTI, GAZZABIN, R. A. L. [5] 24 II, 530; G. 46 I, 148). Bildungswärme: V., G. Dielektr.-Konst. von Lösungen in Methylenchlorid: WALDEN, C. 1913 I, 587; *Am. Soc.* 35, 1654. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Wasser, Methanol, Alkohol und anderen organischen Flüssigkeiten: W., C. 1913 II, 331. — Salz des Guajacols

$C_6H_{11}N + 2C_2H_5O_2$ (S. 13). F: 80° (ARCHETTI, C. 1919 I, 441). — Salz der Essigsäure $C_6H_{11}N + C_2H_5O_2$ (S. 14). Elektrische Leitfähigkeit in 80%igem und 99,8%igem Alkohol bei 18° : HÄGGLUND, C. 1911 II, 825; J. Chim. phys. 10, 224, 228. — Salz der Palmitinsäure. Elektrische Leitfähigkeit in 80%igem und 99,8%igem Alkohol: HÄGGLUND, C. 1911 II, 825; J. Chim. phys. 10, 227. — Salz der Cyaneessigsäure. Elektrische Leitfähigkeit in wäbr. Lösung bei 25° : MÜLLER, ROMANN, C. r. 156, 1889. — Neutrales Salz der d-Camphersäure $2C_6H_{11}N + C_{10}H_{16}O_4$. Zerfließliche Tafeln (JUNGFLEISCH, LANDRIEU, C. r. 158, 449; A. ch. [9] 2, 374). $[\alpha]_D^{25} + 14,2^\circ$ (Alkohol; c = 5) (HILDITCH, Soc. 99, 228). — Saures Salz der d-Camphersäure $C_6H_{11}N + C_{10}H_{16}O_4$. Prismen mit $1 H_2O$ (J., L.). — $2C_6H_{11}N + COCl_2$ (?). Amorpher Niederschlag. F: 160° (POWELL, DEHN, Am. Soc. 39, 1722). Spaltet sehr leicht Chlorwasserstoff ab. — Salz der Salicylsäure. Elektrische Leitfähigkeit in 80%igem und 99,8%igem Alkohol bei 18° : HÄGGLUND, C. 1911 II, 825; J. Chim. phys. 10, 220, 222. — Salz der l(+)-Mandelsäure (Ergw. Bd. X, S. 83). $[\alpha]_D^{25} + 60,5^\circ$ (Alkohol; c = 2,4) (RIMBACH, HORSTERS, Ph. Ch. 88, 276). — Neutrales Salz der d-Weinsäure. $[\alpha]_D^{25} + 17,1^\circ$ (Wasser; c = 5) (HILDITCH, Soc. 99, 229). — Verbindung mit α -Methyl-acetessigsäurenitril (Ergw. Bd. III/IV, S. 237) $C_6H_{11}N + C_5H_7ON$. Goldgelbes, angenehm riechendes Öl. Kp_{760} : $153-155^\circ$ (MOHR, J. pr. [2] 90, 202). n_D^{20} : 1,4944. — Salz der [d-Campher]- β -sulfonsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 74) $C_6H_{11}N + C_{10}H_{16}O_4S$. Hiermit identisch ist die im Hptw., S. 79 als [d-Campher]- β -sulfonsäure-pseudopiperidid abgehandelte Verbindung (GRAHAM, Soc. 101, 749, 756). Nadeln (aus Aceton). F: 140° . Sehr leicht löslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{25} + 16,0^\circ$ (Wasser; c = 2), $+ 32,4^\circ$ (Chloroform; c = 1); Rotationsdispersion in Wasser und Chloroform bei 20° : Gr., Soc. 101, 753, 757. Bildet ein bei ca. 50° schmelzendes Dihydrat (?). — Salz der [d-Campher]- π -sulfonsäure. $[\alpha]_D^{25} + 22,9^\circ$ (Chloroform; c = 5) (HILDITCH, Soc. 99, 228). — Salz der 5-Sulfo-salicylsäure. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol: GOLDSCHMIDT, Ph. Ch. 89, 142. — Salz des 2,4,6-Trinitro-3-methylnitraminophenols (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 140). Hellgelb. F: 172° (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, Akad. Amsterdam Versl. 22 [1913], 298). — Salz der 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (Säure des Helianthins) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 317) $C_6H_{11}N + C_{14}H_{15}O_2N_3S$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). F: 223° (STARK, DEHN, Am. Soc. 40, 1578). — Salz der 4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(2) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 370) $C_6H_{11}N + C_6H_4O_4N_4S + \frac{1}{2}H_2O$. Gelb bis braungelb (MORGAN, TOMLINS, Soc. 111, 503).

Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution aus Piperidin.

Verbindung $C_6H_{11}ON$. B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei langer Belichtung von Piperidin in wäbr. Lösung bei Gegenwart von Sauerstoff (CIAMICIAN, SILBER, B. 48, 183; R. A. L. [5] 24 I, 93). — $2C_6H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. F: 200° .

Piperidinmagnesiumhydroxyd, Piperidylmagnesiumhydroxyd $C_6H_{11}ONMg = (C_6H_{10}N)Mg \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht bei Einw. von Propylmagnesiumjodid auf Piperidin in Benzol und Erwärmen der Reaktions-Lösung auf 70° (TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. 46, 1888; C. 1915 II, 540). — Wärmetönung bei der Zersetzung des Jodids mit Wasser: TSCH., Tr.; bei der Reaktion des Jodids mit 1, 2 oder 3 Mol Piperidin: TSCH., Tr.

Funktionelle Derivate des Piperidins.

a) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Monoxy-Verbindungen.

N-Methyl-piperidin $C_6H_{11}N = C_6H_{10}N \cdot CH_3$ (S. 16). B. Beim Kochen von Piperidin mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (CLARKE, Soc. 101, 1807). Neben Dipiperidinomethan beim Erhitzen von Piperidin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf $110-115^\circ$ (HESS, WISSING, B. 48, 1914) oder beim Erhitzen von salzsaurem Piperidin mit Formaldehyd-Lösung und Isopropylalkohol auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 287802; C. 1915 II, 1033; Frdl. 12, 800). — Kp_{745} : 107° (B. & Co.); Kp_{760} : 107° (CL.). D_4^{25} : 0,8196; D_4^{20} : 0,8159 (CL.). n_D^{25} : 1,4355; n_D^{20} : 1,4501 (CL.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäureäthylester in Alkohol bei $56,6^\circ$: CL., Soc. 101, 1791.

N,N-Dimethyl-piperidiniumhydroxyd $C_7H_{17}ON = C_6H_{10}N(CH_3)_2 \cdot OH$ (S. 16). B. Das Benzoat erhält man beim Umsetzen von Benzoesäure-[ε -brom-n-amyloester] mit Dimethylamin in Benzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts (v. BRAUN, B. 49, 975). — Jodid $C_7H_{16}N \cdot I$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 337° (MAQUENNESCHER BLOCK) (VALEUR, Luoc., Bl. [4] 23, 183). Leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, sehr schwer in Chloroform, unlöslich in Äther. — Chloroplatinat $2C_7H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. F: 210° (v. Ba.).

N-Methyl-piperidin $C_6H_{11}N = C_6H_{10}N \cdot C_2H_5$ (S. 17). B. Beim Kochen von Piperidin mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (CLARKE, Soc. 101, 1807). Beim Erhitzen von Piperidin mit Acetaldehyd, Isopropylalkohol und Salzsäure unter Druck auf 130° (BAYER & Co.,

D. R. P. 291 222; C. 1916 I, 863; *Frdl.* 12, 802). — K_{p760} : 129° (CL.). D_4^{20} : 0,8278; D_4^{25} : 0,8237 (CL.). n_D^{20} : 1,4416; n_D^{25} : 1,4563 (CL.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Bromessigsäure-äthylester in Alkohol bei 56,6° CL., *Soc.* 101, 1791.

N-[β -Chlor-äthyl]-piperidin $C_7H_{14}NCl = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (S. 17). — Hydrochlorid. F: 231° (DUNLOP, *Soc.* 101, 2002).

N-[β -Jod-äthyl]-piperidin $C_7H_{14}NI = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2I$ (S. 17). B. Beim Erhitzen von N-[β -Oxy-äthyl]-piperidin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° (DUNLOP, *Soc.* 101, 2002). — $C_7H_{14}NI + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 212°.

N-[γ -Jod-propyl]-piperidin $C_8H_{16}NI = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$ (S. 17). Liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbad Bis-trimethylen-bis-piperidiniumjodid(?) (Syst. No. 3460) (DUNLOP, *Soc.* 101, 2001).

N-Phenyl-piperidin $C_{11}H_{15}N = C_5H_{10}N \cdot C_6H_5$ (S. 22). Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd und Salzsäure 4-Piperidino-benzylalkohol (S. 11) und 4,4'-Dipiperidino-di-phenylmethan (S. 20) (v. BRAUN, KRUBER, B. 45, 2994).

N-[2,4-Dinitro-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (S. 22). Goldgelbe Nadeln. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* 107, 1308.

N-[2,6-Dinitro-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{13}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. B. Aus 2-Chlor-1,3-dinitro-benzol und Piperidin in alkoh. Lösung (BORSCHKE, RANTSCHKEFF, A. 379, 166). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°.

N-[5-Chlor-2,4-dinitro-phenyl]-piperidin $C_{11}H_{13}O_4N_3Cl = C_5H_{10}N \cdot C_6H_2Cl(NO_2)_2$. B. Beim Erwärmen von salzsauerm Piperidin in alkoh. Lösung mit 1 Mol 4,6-Dichlor-1,3-dinitro-benzol und 2 Mol krystallisiertem Natriumacetat (BORSCHKE, BAHR, A. 402, 96). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 117—118° (Bo., BA.). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 190° N-[3-Oxy-4,6-dinitro-phenyl]-piperidin (Bo., B. 50, 1353).

N-[2,4,6-Trinitro-phenyl]-piperidin, **N-Pikryl-piperidin** $C_{11}H_{12}O_6N_4 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ (S. 22). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* 107, 1308.

N-[4,6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-piperidin, **4,6-Dinitro-3-piperidino-toluol** $C_{12}H_{15}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$. B. Beim Erhitzen von Piperidinhydrochlorid mit 5-Chlor-2,4-dinitro-toluol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHKE, FIEDLER, B. 46, 2128). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 116°. — Gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Piperidin auf 180—190° 4,6-Dinitro-3-piperidino-stilben (S. 9).

N-Benzyl-piperidin $C_{12}H_{17}N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (S. 23). K_p : 245° (CLARKE, *Soc.* 99, 1935); K_{p13} : 119° (CL., *Soc.* 101, 1807). D_4^{20} : 0,9625 (CL., *Soc.* 99, 1935); D_4^{25} : 0,9645; D_4^{30} : 0,9605 (CL., *Soc.* 101, 1807). n_D^{20} : 1,5242 (CL., *Soc.* 99, 1935); n_D^{25} : 1,5227; n_D^{30} : 1,5466 (CL., *Soc.* 101, 1807). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in alkoh. Lösung bei 56° CL., *Soc.* 99, 1929.

N,N-Dibenzyl-piperidiniumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON = C_5H_{10}N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$. — Bromid $C_{12}H_{15}N \cdot Br$. B. Aus 1,5-Dibrom-pentan und Dibenzylamin in Chloroform (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2317). Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 253°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Gibt beim Erhitzen mit wäBr. Ammoniak auf 200° Dibenzylamin, Benzylamin und N-Benzyl-piperidin.

N-[4,6-Dinitro-2,3-dimethyl-phenyl]-piperidin, **4,6-Dinitro-3-piperidino-o-xylol** $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)_2$. B. Beim Erhitzen von 3,4,6-Trinitro-o-xylol mit Piperidin in Alkohol (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* 103, 988). — Orangefarbene Tafeln (aus verd. Alkohol oder wäBr. Aceton). F: 98° (C., Pr.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* 107, 1306.

N-[2,6-Dinitro-3,4-dimethyl-phenyl]-piperidin, **3,5-Dinitro-4-piperidino-o-xylol** $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)_2$. B. Beim Erhitzen von 3,4,5-Trinitro-o-xylol mit Piperidin in Benzol (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* 103, 986). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138° (C., Pr.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* 107, 1306.

N-[2-Äthyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{21}N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. B. Bei der katalytischen Hydrierung von N-[2-Vinyl-benzyl]-piperidin (v. BRAUN, B. 50, 47). — K_{p18} : 147°. — Gibt mit Bromcyan N-Cyan-piperidin und o-Äthyl-benzylbromid. — $C_{14}H_{21}N + HCl$. Blättchen. F: 212—213°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{14}H_{21}N + HCl + AuCl_3$. F: 158°. Fast unlöslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{21}N + C_8H_5O_7N_3$. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

N-Methyl-N-[2-äthyl-benzyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{15}H_{22}ON = C_6H_{10}N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2H_5) \cdot OH$. — Jodid. F: 145—146° (v. BRAUN, B. 50, 48). Leicht löslich in Alkohol.

N-[2-Vinyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{19}N = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH_2$. B. Bei der Destillation von N,N-Pentamethylen-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd unter vermindertem Druck (v. BRAUN, B. 49, 2633). — Kp_{16} : 151—152°. — Gibt bei Einw. von Bromcyan in Äther o-Vinyl-benzylbromid und N-Cyan-piperidin. — $C_{14}H_{19}N + HCl$. F: 205°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 108°. — Pikrat. F: 150°. Leicht löslich in Alkohol.

N-Methyl-N-[2-vinyl-benzyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{15}H_{23}ON = C_6H_{10}N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{23}N \cdot I$. B. Aus N-[2-Vinyl-benzyl]-piperidin und Methyljodid (v. BRAUN, B. 49, 2634). F: 161°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

N-[4.6-Dinitro-3-styryl-phenyl]-piperidin, 4.6-Dinitro-3-piperidino-stilben $C_{19}H_{19}O_4N_2 = C_6H_{10}N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von 4.6-Dinitro-3-piperidino-toluol (S. 8) mit Benzaldehyd und Piperidin auf 180—190° (BORSCHKE, FIEDLER, B. 46, 2129). — Gelbrote Krystalle (aus Eisessig). F: 172°.

9-Piperidinomethylen-fluoren $C_{19}H_{19}N = C_6H_{10}N \cdot CH:C \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix}$. B. Aus 9-Formyl-fluoren und Piperidin in Alkohol (WISLICENUS, RUSS, B. 43, 2725). — Gelbe Täfelchen (aus Alkohol). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

N-Triphenylmethyl-piperidin, Triphenyl-piperidino-methan $C_{28}H_{25}N = C_6H_{10}N \cdot C(C_6H_5)_3$. B. Aus Triphenylmethylchlorid und Piperidin in Benzol (v. MEYER, J. pr. [2] 82, 523). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°.

b) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Polyoxy-Verbindungen.

N-[β-(2.4.6-Trichlor-phenoxy)-äthyl]-piperidin, [β-Piperidino-äthyl]-[2.4.6-trichlor-phenyl]-äther $C_{13}H_{16}ONCl_3 = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2Cl_3$. B. Durch Erwärmen von Piperidin mit [β-Brom-äthyl]-[2.4.6-trichlor-phenyl]-äther in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, J. biol. Chem. 21, 443). — $C_{13}H_{16}ONCl_3 + HCl$. Krystalle. F: 188—189°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-[β-(2.3.6-Tribrom-4-methyl-phenoxy)-äthyl]-piperidin, [β-Piperidino-äthyl]-[2.3.6-tribrom-4-methyl-phenyl]-äther $C_{14}H_{18}ONBr_3 = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6HBr_3 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von Piperidin mit [β-Brom-äthyl]-[2.3.6-tribrom-4-methyl-phenyl]-äther in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, J. biol. Chem. 21, 445). — $C_{14}H_{18}ONBr_3 + HBr$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 223—230° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

4-Nitro-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (S. 25). B. {Aus 4-Nitro-benzoesäure-[β-chlor-äthylester] ... (Höchster Farb., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363); vgl. EINHORN, UHLFELDER, A. 371, 139). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin und 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (Er., U.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Amino-benzoesäure-[β-piperidino-äthylester] (H. F.; Er., U.). — $C_{14}H_{18}O_4N_2 + HCl$. Nadeln (aus wäBr. Aceton) (Er., U.).

Kohlensäure-[β-piperidino-äthylester]-[2-methoxy-4-allyl-phenylester], Eugenolkohlensäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{15}H_{20}O_4N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N C_6H_{10}$. B. Aus N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin und Eugenolkohlensäurechlorid in Äther (EINHORN, D. R. P. 224108; C. 1910 II, 518; Färl. 10, 1088). — Gelbliches Öl. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

Carbanilsäure-[β-piperidino-äthylester] $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Öl (Höchster Farb., D. R. P. 272529; C. 1914 I, 1534; Färl. 11, 923). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 205—207° (Zers.).

Methyl-[β-(β-piperidino-äthoxy)-äthyl]-cyanamid $C_{11}H_{21}ON_3 = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot CH_3$. B. Durch Erwärmen von Methyl-[β-bromäthoxy-äthyl]-cyanamid mit Piperidin (v. BRAUN, KÖHLER, B. 51, 258). — Öl. Kp_{20} : 170—175°. — Chloroplatinat. Rote Tafeln. F: 166°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{21}ON_3 + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol.

2-Amino-phenol-[β -piperidino-äthyläther] $C_{13}H_{20}ON_2 = C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (S. 26). B. Durch Erwärmen von Piperidin mit 2-Acetamino-phenol-[β -brom-äthyläther] in Benzol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender wäBrig-alkoholischer Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 447). — Tafeln (aus Ligroin). F: 69° bis 70° (korr.). Leicht löslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — $C_{13}H_{20}ON_2 + HCl$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 184—185,5°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Die wäBr. Lösung gibt beim Erwärmen mit Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung.

4-Amino-benzoesäure-[β -piperidino-äthylester] $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (S. 26). B. Zur Bildung nach den im *Hptw.* angegebenen Methoden vgl. a. EINHORN, UHLFELDER, A. **371**, 140. — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 90°. — $C_{14}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 213°. Die wäBr. Lösung reagiert neutral. — Dihydrochlorid. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 225°. Leicht löslich in Wasser. Die wäBr. Lösung reagiert sauer.

4-Acetamino-benzoesäure-[β -piperidino-äthylester] $C_{16}H_{22}O_3N_2 = C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus der vorangehenden Verbindung durch Kochen mit Acetanhydrid (EINHORN, UHLFELDER, A. **371**, 141). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86—87°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 4-Amino-benzoesäure-[β -piperidino-äthylester]-dihydrochlorid. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Essigester + absol. Alkohol). F: 228°.

3,4-Diamino-benzoesäure-[β -piperidino-äthylester] $C_{14}H_{21}O_2N_3 = C_6H_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3(NH_2)_2$. B. Durch Erwärmen von 3,4-Diamino-benzoesäure mit N-[β -Oxy-äthyl]-piperidin und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (EINHORN, UHLFELDER, A. **371**, 174). — Nadeln (aus Benzol). F: 103°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5)-[β -piperidino-äthylester] (Syst. No. 3646).

Azobenzol-dicarbonsäure-(4,4')-bis-[β -piperidino-äthylester], p,p'-Azobenzoesäure-bis-[β -piperidino-äthylester] $C_{28}H_{36}O_4N_4 = C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_6H_5$ (S. 27). Vgl. darüber auch EINHORN, UHLFELDER, A. **371**, 140.

Carbanilsäure-[β -piperidino-isopropylester] $C_{15}H_{23}O_2N_2 = C_6H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. Öl (Höchster Farbw., D. R. P. 272529; C. **1914** I, 1534; *Frdl.* **11**, 923). — Hydrochlorid. F: 75—77°.

N-[γ -Oxy-propyl]-piperidin, γ -Piperidino-propylalkohol $C_8H_{15}ON = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (S. 28). Nach Piperidin riechendes Öl (DUNLOP, *Soc.* **101**, 2002). Kp: 211°; Kp₁₀: 100°. D₄: 0,8943. n_D²⁰: 1,4509.

N-[γ -Benzoyloxy-propyl]-piperidin, Benzoesäure-[γ -piperidino-propylester] $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus der vorangehenden Verbindung und Benzoylchlorid in alk. Lösung (DUNLOP, *Soc.* **101**, 2002). — Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Reagiert alkalisch. — $C_{15}H_{21}O_3N + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 186°.

N-[γ -Oxy-propyl]-N-benzyl-piperidiniumhydroxyd $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_9N(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht aus N-[γ -Oxy-propyl]-piperidin und Benzyljodid (DUNLOP, *Soc.* **101**, 2002). — Jodid $C_{15}H_{24}N \cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 162°.

N-[δ -Oxy-butyl]-piperidin, δ -Piperidino-butylalkohol $C_9H_{17}ON = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Durch Verseifen von N-[δ -Benzoyloxy-butyl]-piperidin mit wäBrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, B. **49**, 973). Als Hauptprodukt beim Umsetzen von N,N-Tetramethylen-piperidiniumbromid oder -jodid mit Silberoxyd und Destillieren des Reaktionsprodukts (v. BR., B. **49**, 2640). — Viscoses Öl. Kp₂₀: 133—134°. — $C_9H_{17}ON + HCl$. Hygroscopische Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 160—161°. — Pikrat. F: 109°. Leicht löslich in Alkohol.

N-[δ -Benzoyloxy-butyl]-piperidin, Benzoesäure-[δ -piperidino-butylester] $C_{16}H_{23}O_3N = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Erwärmen von Benzoesäure-[δ -brom-butylester] mit 2 Mol Piperidin in Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, B. **49**, 971). — Öl. Löslich in Äther. — Geht bei der Destillation in N,N-Tetramethylen-piperidiniumbenzoat (S. 11) über.

N-Methyl-N-[δ -oxy-butyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{10}H_{23}O_2N = C_6H_{10}N(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht aus N-[δ -Oxy-butyl]-piperidin bei der Einw. von Methyljodid (v. BRAUN, B. **49**, 973). — Jodid $C_{10}H_{24}ON \cdot I$. F: 107°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

N,N-Tetramethylen-piperidiniumhydroxyd, N,N-Pentamethylen-pyrrolidiniumhydroxyd $C_6H_{11}ON = H_2C \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} N(OH) \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array}$ (S. 29). B. Das Bromid bzw. Jodid entsteht beim Erwärmen von Piperidin mit 1,4-Dibrom-butan oder 1,4-Di-

jod-butan oder von Pyrrolidin mit 1.5-Dibrom-pentan in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, B. 49, 972). Das Benzoat entsteht bei der Destillation von N-(δ -Benzoyloxy-butyl)-piperidin oder von N-[ϵ -Benzoyloxy-n-amy]-pyrrolidin (v. B., B. 49, 972, 975). — Beim Umsetzen des Bromids oder Jodids mit Silberoxyd und Destillieren der entstandenen Base erhält man N-(δ -Oxy-butyl)-piperidin und ein Produkt, das bei der Hydrierung N-Butyl-piperidin und N-Amyl-pyrrolidin liefert (v. B., B. 49, 2640). — Salze: v. B., B. 49, 972. — Chlorid. Hygroskopische Krystalle. — Bromid. Hygroskopisch. F: 230°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Jodid. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 178—180°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Chloroaurat. F: 255°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_5H_9N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Färbt sich bei 220° dunkel. F: 228° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Benzoat. B. s. o. Öl. Leicht löslich in Wasser.

N-[ϵ -Oxy-n-amy]-piperidin, ϵ -Piperidino-n-amyalkohol $C_{10}H_{21}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Durch Verseifen von N-[ϵ -Benzoyloxy-n-amy]-piperidin mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, B. 49, 974). — Öl. Kp₂₂: 150—152°. — Chloroplatinat. Sehr leicht löslich. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 65° bis 70°.

N-[ϵ -Benzoyloxy-n-amy]-piperidin, Benzoessäure-[ϵ -piperidino-n-amy]ester $C_{17}H_{25}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Piperidin und Benzoessäure-[ϵ -brom-n-amy]ester in Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, B. 49, 974). — Zähes Öl. Ist in kleinen Mengen bei raschem Erhitzen im Vakuum nahezu unzersetzt destillierbar. Kp₁₈: 226—228°.

N-Methyl-N-[ϵ -oxy-n-amy]-piperidiniumhydroxyd $C_{11}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N(OH) \cdot (CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{24}ON \cdot I$. B. Aus N-[ϵ -Oxy-n-amy]-piperidin und Methyljodid (v. BRAUN, B. 49, 974). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 65—70°. Leicht löslich in Alkohol.

Methyl-piperidinomethyl-äthyl-carbinol $C_{10}H_{21}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$. B. Aus Methyl-chlormethyl-äthyl-carbinol und Piperidin im Rohr bei 115° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, A. 371, 151). — Öl. Kp₁₀: 101—104°.

4-Nitro-benzoessäure-[methyl-piperidinomethyl-äthyl-carbinester] $C_{17}H_{23}O_4N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (S. 30). B. Aus der vorangehenden Verbindung durch Erwärmen mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, A. 371, 151). — Gelbbraunes Öl. — $C_{17}H_{23}O_4N_2 + HI$. Gelbe Blättchen (aus Methanol oder Essigester). F: 190°.

4-Amino-benzoessäure-[methyl-piperidinomethyl-äthyl-carbinester] $C_{17}H_{25}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (S. 30). Vgl. dazu auch EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, A. 371, 152).

N-[3-Oxy-4.6-dinitro-phenyl]-piperidin, 4.6-Dinitro-3-piperidino-phenol $C_{13}H_{15}O_5N_3 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$. B. Durch Erhitzen von N-[5-Chlor-2.4-dinitrophenyl]-piperidin mit wasserfreiem Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 190° (BORSCHKE, B. 50, 1353). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 100—101°.

N-[4-Oxymethyl-phenyl]-piperidin, 4-Piperidino-benzylalkohol $C_{12}H_{17}ON = C_5H_{10}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Bei längerem Erwärmen von N-Phenyl-piperidin mit überschüssigem Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, B. 45, 2994). — Schwach riechendes, gelbes Öl. Kp₁₂: 172—176°. — Reagiert mit N-Phenyl-piperidin in Gegenwart von Zinnchlorid unter Bildung von 4.4'-Dipiperidino-diphenylmethan. — $2C_{12}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. F: 190°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser.

N-[3-Nitro-4-oxy-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{19}O_3N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot OH$ (S. 31). B. Durch Kochen von 3-Nitro-4-oxy-benzylchlorid mit Piperidin in Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, J. biol. Chem. 20, 669). — Orangebraune Nadeln (aus Alkohol). F: 141—143°. — Wird durch Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad zu N-[3-Amino-4-oxy-benzyl]-piperidin reduziert.

N-[3-Nitro-4-acetoxy-benzyl]-piperidin $C_{16}H_{21}O_4N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Durch Acetylieren der vorangehenden Verbindung mit Acetylchlorid in Pyridin (JACOBS, HEIDELBERGER, J. biol. Chem. 20, 669). — Spaltet die Acetylgruppe leicht ab. — $C_{16}H_{21}O_4N_2 + HCl$. Gelbliche Tafeln (aus Aceton + Äther). F: 178—179°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-[2-Oxymethyl-benzyl]-piperidin, 2-Piperidinomethyl-benzylalkohol $C_{12}H_{17}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Neben anderen Produkten beim Umsetzen von N.N-Pentamethylen-isindoliniumbromid (Syst. No. 3061) mit Silberoxyd und folgenden Destillieren im Vakuum (v. BRAUN, B. 49, 2638). — Krystalle. F: 71°. Kp₁₇: 181—182°. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure das Hydrochlorid einer öligen Base, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad in N.N-Pentamethylen-isindoliniumchlorid übergeht. —

— $C_{13}H_{21}ON + HCl$. F: 160–170°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Chloraurat. Gelbe Blättchen. F: 103°. — $2C_{13}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 197°. — Pikrat. F: 140°. Schwer löslich in Alkohol.

N - [2 - Acetoxymethyl - benzyl] - piperidin, Essigsäure - [2 - piperidinomethyl - benzylester] $C_{15}H_{21}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Durch Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (v. BRAUN, B. 49, 2639). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 242°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

N - [2 - Benzoyloxymethyl - benzyl] - piperidin, Benzoesäure - [2 - piperidinomethyl - benzylester] $C_{20}H_{23}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus N - [2 - Oxymethyl - benzyl] - piperidin und Benzoylchlorid in alkoh. Lösung (v. BRAUN, B. 49, 2639). — Öl. — Pikrat $C_{20}H_{23}O_3N + C_6H_5O_7N_3$. Hellgelb. F: 120°. Schwer löslich in Alkohol.

N - [2 - Anisoyloxymethyl - benzyl] - piperidin, Anissäure - [2 - piperidinomethyl - benzylester] $C_{21}H_{25}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (v. BRAUN, B. 49, 2639). — Öl. — $2C_{21}H_{25}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. F: 188°.

N - Methyl - N - [2 - oxymethyl - benzyl] - piperidiniumhydroxyd $C_{14}H_{23}O_2N = C_5H_{10}N(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{23}ON \cdot I$. B. Durch Erwärmen von N - [2 - Oxymethyl - benzyl] - piperidin mit Methyljodid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, B. 49, 2639). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 135°.

N - [β,γ - Dioxy - propyl] - piperidin, γ - Piperidino - propylenglykol $C_8H_{17}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (S. 34). Blättchen (aus Benzol). F: 83° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, A. 371, 158).

γ - Piperidino - propylenglykol - mono - [4 - nitro - benzoat] $C_{15}H_{20}O_5N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (S. 35). B. Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit 1 Mol 4 - Nitro - benzoylchlorid in Benzol, neben dem Bis - [4 - nitro - benzoat] (s. u.) (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, A. 371, 158). — Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff + Ligroin). F: 60–63°. — $C_{15}H_{20}O_5N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 212°.

γ - Piperidino - propylenglykol - bis - [4 - nitro - benzoat] $C_{22}H_{23}O_6N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (S. 35). B. Als Hauptprodukt beim Erhitzen von γ - Piperidino - propylenglykol mit 4 - Nitro - benzoylchlorid auf 140–150° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, A. 371, 160). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 108°. Färbt sich am Licht dunkler. — $C_{22}H_{23}O_6N_2 + HI$. Gelbliche Krystalle (aus Amylacetat).

γ - Piperidino - propylenglykol - mono - [4 - amino - benzoat] $C_{15}H_{22}O_3N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (S. 35). B. (Bei der Reduktion von ... (H. F., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363); EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, A. 371, 159). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 91°. — $C_{15}H_{22}O_3N_2 + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 206°.

γ - Piperidino - propylenglykol - bis - [4 - amino - benzoat] $C_{22}H_{27}O_4N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (S. 35). B. (Bei der Reduktion von ... (H. F., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363); EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, A. 371, 161). — Prismen (aus Methanol). F: 127°. — $C_{22}H_{27}O_4N_2 + HCl$. Nadeln (aus Essigester + Methanol). F: 210,5°.

c) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-Verbindungen.

N - Oxymethyl - piperidin, Piperidinomethanol $C_6H_{13}ON = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot OH$ (S. 35). Reagiert mit Methylnitramin unter Bildung von N-Methylnitraminomethyl-piperidin (S. 13) (FRANCHIMONT, R. 29, 307).

Dipiperidinomethan, N,N' - Methylen - di - piperidin $C_{11}H_{23}N_2 = (C_5H_{10}N)_2CH_2$ (S. 36). B. (Beim Behandeln von 2 Mol Piperidin mit 1 Mol Formaldehyd ... (KNOEVE-NAGEL, B. 31, 2586 Anm. 1); vgl. HESS, WISSING, B. 48, 1911; BAYER & Co., D. R. P. 287802; C. 1915 II, 1033; *Frdl.* 12, 801). — Kp_{14} : 103–104° (H., W.; B. & Co.). D^{20}_4 : 0,9168 (CLARKE, Soc. 99, 1934). n^{20}_D : 1,4790 (CL.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in absol. Alkohol bei 56°: CL., Soc. 99, 1932.

N - Piperidinomethyl - N' - isovaleryl - harnstoff $C_{13}H_{23}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Isovalerylharnstoff durch Kochen mit Piperidin und Formaldehyd in Alkohol oder durch Erhitzen mit Dipiperidinomethan auf 110–120° (EINHORN, D. R. P. 284440; C. 1915 II, 108; *Frdl.* 12, 702). — Nadeln (aus Petroläther). F: 94° bis 95°. Löslich in Äther.

N - Piperidinomethyl - N' - diäthylacetyl - harnstoff $C_{15}H_{25}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch Kochen von Diäthylacetyl-harnstoff mit Piperidin

und Formaldehyd in Alkohol (EINHORN, D. R. P. 284440; C. 1915 II, 108; *Frdl.* 12, 702). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65—66°.

[d-Campfersäure]-bis-[piperidinomethyl-ureid] $C_{34}H_{45}O_4N_6$ = $H_2C \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}) \cdot C(CH_3)_2$. B. Durch Kochen von (nicht näher beschriebenen) [d-Campfersäure]-diureid mit Formaldehyd und Piperidin in Alkohol (EINHORN, D. R. P. 284440; C. 1915 II, 108; *Frdl.* 12, 702). — F: 120—122°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer in Äther und Benzol.

4-Carbäthoxy-anilinoessigsäure-[piperidinomethyl-amid], N-[4-Carbäthoxy-phenyl]-glycin-piperidinomethylamid $C_{17}H_{25}O_3N_3$ = $C_6H_5O \cdot N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Kochen von 4-Carbäthoxy-anilinoessigsäureamid mit Formaldehyd und Piperidin in verd. Alkohol (EINHORN, SEUFFERT, B. 43, 2998). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 102°. — $C_{17}H_{25}O_3N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. — $C_{17}H_{25}O_3N_3 + HBr$. Prismen (aus Alkohol). F: 162°.

N-Methylnitraminomethyl-piperidin $C_7H_{15}O_2N_3$ = $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. B. Aus äquimolekularen Mengen Methylnitramin und N-Oxymethyl-piperidin (FRANCHIMONT, R. 29, 307). — Krystalle (aus Benzol, Äther oder Chloroform). F: 52°. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft langsam, zum Teil auch bei der Destillation unter 15 mm Druck sowie bei der Einw. von Wasser.

N,N'-Dinitro-N,N'-bis-piperidinomethyl-äthylendiamin $C_{14}H_{28}O_4N_6$ = $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. B. Aus N,N'-Dinitro-äthylendiamin und 2 Mol N-Oxymethyl-piperidin (FRANCHIMONT, R. 29, 308). — Krystalle. F: 123°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Petroläther. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser oder bei der Einw. von Kalilauge.

d) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy-oxo-Verbindungen.

Oxim des 3-Piperidino-1,3-dimethyl-cyclohexanons-(4), 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-nitrolpiperidin $C_{13}H_{24}ON_2$ = $C_5H_{10}N \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CH_2) \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2$. B. Aus dem Nitrosochlorid des inakt. 1,3-Dimethyl-cyclohexens-(3) (Ergw. Bd. V, S. 36) durch Behandeln mit Piperidin (WALLACH, A. 396, 277). — F: 130—131°.

Oxim des 1-Piperidino-1,4-dimethyl-cyclohexanons-(2), 1,4-Dimethyl-cyclohexen-(1)-nitrolpiperidin $C_{13}H_{24}ON_2$ = $C_5H_{10}N \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CH_2) \cdot CH \cdot CH_2$. B. Aus dem Nitrosochlorid des 1,4-Dimethyl-cyclohexens-(1) (Ergw. Bd. V, S. 37) durch Einw. von Piperidin (WALLACH, A. 396, 269). — F: 169—170°.

Oxim des 1-Piperidino-1-isopropyl-cyclopentanons-(2), 1-Isopropyl-cyclopenten-(1)-nitrolpiperidin $C_{13}H_{24}ON_2$ = $C_5H_{10}N \cdot (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)(CH_2) \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2$. B. Aus dem Nitrosochlorid des 1-Isopropyl-cyclopentens-(1) (Ergw. Bd. V, S. 37) durch Erwärmen mit Piperidin in Alkohol (MEERWEIN, A. 405, 152). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93,5°.

Methyl-[1-piperidino-3-methyl-cyclohexyl]-ketoxim, 1-Methyl-3-äthyliden-cyclohexan-nitrolpiperidin $C_{14}H_{26}ON_2$ = $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C(CH_3)(CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$ (S. 40). Nadeln (aus Methanol). F: 101—102° (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, A. 379, 145; *Soc.* 99, 127).

Oxim des 4-Piperidino-1-methyl-4-propyl-cyclohexanons-(3), 1-Methyl-4-propyl-cyclohexen-(3)-nitrolpiperidin $C_{16}H_{28}ON_2$ = $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CH_2) \cdot C(CH_3)(CH_2) \cdot CH \cdot CH_2$. B. Aus dem Nitrosochlorid des 1-Methyl-4-propyl-cyclohexens-(3) (Ergw. Bd. V, S. 43) durch Umsetzen mit Piperidin (WALLACH, C. 1915 II, 827; A. 414, 213). — F: 150—152°.

Oxim des 1-Piperidino-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexanons-(2), Nitrolpiperidin des inakt. Carvomenthens $C_{15}H_{28}ON_2$ = $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CH_2) \cdot C(CH_3)(CH_2) \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus dem Nitrosochlorid des inakt. Carvomenthens (Ergw. Bd. V, S. 44) durch Behandeln mit Piperidin (WALLACH, A. 381, 59). — Nadeln. F: 159°. Ziemlich schwer löslich in Methanol.

3-Brom-1-piperidino-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(2), 3-Brom-1-piperidino-p-menthanon-(2) $C_{15}H_{25}ONBr = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_6H_{10}N \end{matrix} > C \begin{matrix} CH_3 \cdot CH_3 \\ | \\ CO \cdot CHBr \end{matrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2$. Aktive Form. *B.* Aus linksdrehendem 1.3-Dibrom-p-menthanon-(2) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 32) durch Einw. von 2 Mol Piperidin in Äther (CUSMANO, POCCHIANI, *R. A. L.* [5] 23 I, 352). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 117°; die Schmelze erstarrt bei weiterem Erhitzen auf 130°.

2-Brom-4-piperidino-1-methyl-4-isopropyl-cyclohexanon-(3), 2-Brom-4-piperidino-p-menthanon-(3) $C_{15}H_{25}ONBr = \begin{matrix} (CH_3)_2CH \\ | \\ C_6H_{10}N \end{matrix} > C \begin{matrix} CH_3 \cdot CH_3 \\ | \\ CO \cdot CHBr \end{matrix} > CH \cdot CH_3$. Aktive Form. *B.* Aus akt. 2.4-Dibrom-menthon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 37) und 2 Mol Piperidin (CUSMANO, *R. A. L.* [5] 22 II, 574). — Prismen (aus Äther). *F*: 127—129°. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Oxim des 2-Piperidino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3), Piperidino-pinocampthon-oxim, Pinennitrolpiperidin $C_{15}H_{25}ON_2$, s. nebenstehende Formel.
$$\begin{array}{c} HO \cdot N \cdot O \cdot C(CH_3)(NO_2C_6H_{13}) \cdot OH \\ | \quad \quad \quad | \\ CH_3 \quad \quad \quad CH_3 \\ | \quad \quad \quad | \\ H_2C \cdot OH \quad \quad \quad O(CH_3)_2 \end{array}$$

a) Rechtsdrehende Form, [d-Pinen]-nitrolpiperidin. *B.* Aus [d-Pinen]-nitrosochlorid (Ergw. Bd. V, S. 79) und Piperidin in Alkohol (LYNN, *Am. Soc.* 41, 365). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 84°. $[\alpha]_D$: +50°.

b) Linksdrehende Form, [l-Pinen]-nitrolpiperidin. *B.* Aus [l-Pinen]-nitrosochlorid (Ergw. Bd. V, S. 79) und Piperidin in Alkohol (LYNN, *Am. Soc.* 41, 365). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 84°. $[\alpha]_D$: —50°.

c) Inaktive Form, dl-Pinen-nitrolpiperidin (*S.* 42). *F*: 118—119° (BUSCHUJEW, *Ж.* 41, 1484; *C.* 1910 I, 1025).

N,N'-Salicylal-di-piperidin $C_{17}H_{25}ON_2 = (C_6H_{10}N)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (*S.* 42). Tafeln (aus Aceton). *F*: 87—88° (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* 383, 333). Riecht nach Piperidin und Salicylaldehyd. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Wird durch Säuren oder Alkalilaugen in Salicylaldehyd und Piperidin gespalten.

N-[2-Nitro-4-acetyl-phenyl]-piperidin, 3-Nitro-4-piperidino-acetophenon $C_{15}H_{19}O_3N_2 = C_6H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-acetophenon und Piperidin in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCH, STAACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* 49, 2238). — Orangerote Krystalle (aus verd. Alkohol). *F*: 90,5—91,5°.

Oxim $C_{15}H_{17}O_3N_2 = C_6H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot OH$. Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 122—123° (BORSCH, STAACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* 49, 2238).

N-[4-Nitro-5-methyl-2-acetyl-phenyl]-piperidin, 5-Nitro-2-piperidino-4-methyl-acetophenon $C_{14}H_{19}O_3N_2 = C_6H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Chlor-3-nitro-4-methyl-acetophenon mit Piperidin in Alkohol (BORSCH, STAACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* 49, 2242). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). *F*: 85°.

γ -Piperidino- σ -oxo- α -phenyl- γ -heptylen $C_{19}H_{25}ON = C_6H_{10}N \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β -Phenäthyl-propionyl-acetylen und Piperidin in Petroläther (ANDRÉ, *A. ch.* [8] 29, 577). — Krystalle (aus Petroläther). *F*: 44°. — Liefert beim Behandeln mit krystallwasserhaltiger Oxalsäure in Äther und wenig Alkohol α -Benzyl- α' -propionyl-aceton (*A.*, *A. ch.* [8] 29, 581, 583).

ω -Piperidino- ω -phenyl-acetophenon, Phenyl-[α -piperidino-benzyl]-keton, m -Piperidino-desoxybensoin $C_{19}H_{21}ON = C_6H_{10}N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von N-Chlor-piperidin auf Phenyl-benzyl-keton in Natriumäthylat-Lösung (RABE, *B.* 45, 2169). — Prismen (aus Äther). *F*: 82°. — Gibt ein amorphes, bei 182° schmelzendes Jodmethylat.

ω -[α -Piperidino-benzyl]-acetophenon $C_{20}H_{23}ON = C_6H_{10}N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenon und Piperidin (STOBBE, ROSENBERG, *J. pr.* [2] 86, 230, 251; ST., GEORGI, SCHWYZER, *J. pr.* [2] 86, 273). — Krystalle (aus Ligroin). *F*: 94—95° (St., R.). — Zersetzt sich beim Erhitzen für sich, beim Erwärmen mit Wasser oder beim Aufbewahren an feuchter Luft in Piperidin und Benzalacetophenon (St., G., SCH.). Reagiert schwach alkalisch (St., G., SCH.). — $C_{20}H_{23}ON + HCl$. *F*: 123—124° (St., G., SCH.). — Pikrat $C_{20}H_{23}ON + C_6H_5O_7N_3$. *F*: 86—88° (St., G., SCH.).

ω -[α -Piperidino-benzal]-acetophenon, β -Piperidino-chalkon $C_{20}H_{21}ON = C_6H_{10}N \cdot C(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Diese Verbindung ist mit der im *Hptw.* (Bd. XX, S. 43) als ω -Piperidino- ω -benzal-acetophenon oder ω -[α -Piperidino-benzal]-acetophenon beschriebenen Verbindung nicht identisch. — *B.* Aus Piperidin und Phenyl-benzoyl-acetylen in Petroläther (ANDRÉ, *C. r.* 152, 526; *A. ch.* [8] 29, 577). — Gelbliche Krystalle. *F*: 81°. — Geht beim Behandeln mit krystallwasserhaltiger Oxalsäure in Äther und wenig Alkohol in Dibenzoylmethan über (*A.*, *C. r.* 152, 1489; *A. ch.* [8] 29, 582).

ω - Piperidino - 3,4 - dioxy - acetophenon, 4 - Piperidinoacetyl - brenzcatechin $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$ (S. 44). — $C_{18}H_{17}O_3N + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 257° (MANNICH, HÜBNER, C. 1911 II, 694).

5-Piperidino-1-benzylmercapto-anthrachinon $C_{28}H_{23}O_2NS = C_6H_{10}N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Kochen von 5-Piperidino-1-rhodan-anthrachinon mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Einw. von Benzylchlorid auf die erhaltene Lösung (GATTERMANN, A. 393, 174). — Fast schwarze Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 210°.

5-Piperidino-1-rhodan-anthrachinon $C_{20}H_{15}O_2NS = C_6H_{10}N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CN$. B. Durch Diazotieren von 1-Amino-5-piperidino-anthrachinon und Verkochen der erhaltenen Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumrhodanid (GATTERMANN, A. 393, 174). — Violette Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 164°.

8-Piperidino-1-methylmercapto-anthrachinon $C_{26}H_{21}O_2NS = C_6H_{10}N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von 8-Piperidino-1-rhodan-anthrachinon mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Behandeln der erhaltenen Lösung mit Methyljodid (GATTERMANN, A. 393, 175). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 187°.

8-Piperidino-1-rhodan-anthrachinon $C_{20}H_{15}O_2NS = C_6H_{10}N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CN$. B. Durch Diazotieren von 1-Amino-8-piperidino-anthrachinon und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumrhodanid (GATTERMANN, A. 393, 175). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 164°.

e) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Mono- und Polycarbonsäuren.

Ameisensäure-piperidid, N-Formyl-piperidin $C_6H_{11}ON = C_6H_{10}N \cdot CHO$ (S. 45). Zur Dissoziation in alkoh. Lösung vgl. RIMBACH, VOLK, Ph. Ch. 77, 402.

Essigsäure-piperidid, N-Acetyl-piperidin $C_7H_{13}ON = C_6H_{10}N \cdot CO \cdot CH_3$ (S. 45). B. Die entsprechenden Salze entstehen beim Behandeln von Piperidin in absol. Äther mit Acetyl-bromid bezw. Acetylthiocyanat im Sonnenlicht (POWELL, DEHN, Am. Soc. 39, 1722). — Geschwindigkeit der Reaktionen mit Allylbromid und Benzylbromid in absol. Alkohol bei 40°: THOMAS, Soc. 103, 600. — Rhodanid $C_7H_{13}ON + HSCN$. Krystalle. F: 83—85° (P., D.).

Essigsäure-piperididoxim $C_7H_{13}ON_2 = C_6H_{10}N \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von Thiessigsäure-piperidid mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in Alkohol (RUSSELL, Soc. 97, 954). Aus Acethydroximsäure-chlorid (Hptw. Bd. II, S. 188) und Piperidin in Äther (R.). — Krystalle (aus Wasser). F: 91—92°. Leicht löslich in verd. Säuren. — Geht beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur in N-Acetyl-piperidin über.

Chloressigsäure-piperidid, N-Chloracetyl-piperidin $C_7H_{13}ONCl = C_6H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2Cl$. B. Aus Piperidin und Chloracetylchlorid in absol. Äther unter Kühlung (JACOBS, HEIDELBERGER, J. biol. Chem. 21, 150; J., H., ROLF, Am. Soc. 41, 473). — Öl. $Kp_{12,5}$: 144° (korr.) (J., H.); Kp_{17} : 151° (J., H., R.). Löslich in kaltem Wasser (J., H.). Reizt die Schleimhäute (J., H.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

Thioessigsäure-piperidid $C_7H_{13}NS = C_6H_{10}N \cdot CS \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von Phosphor-pentasulfid auf N-Acetyl-piperidin (RUSSELL, Soc. 97, 954). — Tafeln (aus Alkohol). F: 60° bis 61° — Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol Essigsäure-piperididoxim (s. o.).

Isobuttersäure-piperidid, N-Isobutyryl-piperidin $C_9H_{17}ON = C_6H_{10}N \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. B. Das Hydrobromid entsteht aus äquimolekularen Mengen Piperidin und Isobutyrylbromid in absol. Äther im Sonnenlicht (POWELL, DEHN, Am. Soc. 39, 1723). — $C_9H_{17}ON + HBr$. Nadeln. F: 134—135°.

Benzoesäure-piperidid, N-Benzoyl-piperidin $C_{13}H_{15}ON = C_6H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_5$ (S. 46). Zur Darstellung aus Piperidin und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge vgl. Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 93. — Kp_{20} : 180—184°; Kp_{130} : 240—244° (Org. Synth.). Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, Soc. 103, 2286, 2293. — $C_{13}H_{15}ON + HCl$. Hygroscopische Nadeln (DEHN, BALL, Am. Soc. 36, 2100). — $2C_{13}H_{15}ON + SnCl_4$. Krystalle. F: ca. 213° (PFEIFFER, A. 383, 148). Löslich in Chloroform und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{13}H_{15}ON + 2HBr + TeBr_4$. Hellrote monokline Nadeln (GUTHRIE, FLURY, Z. anorg. Ch. 86, 194).

Benzoesäure-piperididoxim $C_{13}H_{15}ON_2 = C_6H_{10}N \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ (S. 47). B. In geringer Menge bei 48-stäg. Kochen von Thiobenzoesäure-piperidid mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Natriumäthylat-Lösung (RUSSELL, Soc. 97, 956). — F: 150°. — Geht bei der Einw. von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur in N-Benzoyl-piperidin über.

Thiobenzoessäure-piperidid $C_{11}H_{11}NS = C_6H_5N \cdot CS \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Benzoessäure-piperidid mit Phosphorpentasulfid (RUSSELL, *Soc.* 97, 955). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F:* 65—66°. — Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Natriumäthylat-Lösung Benzoessäure-piperididoxim (*S.* 15).

β -Phenyl-propionsäure-piperidid, Hydrosimtsäure-piperidid $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Piperidin und β -Phenyl-propionylchlorid in absol. Äther im Sonnenlicht (POWELL, DEHN, *Am. Soc.* 39, 1722). — $C_{14}H_{19}ON + HCl$. *F:* 237°.

Zimtsäure-piperidid, N-Cinnamoyl-piperidin $C_{14}H_{17}ON = C_6H_5N \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (*S.* 48). — $2C_{14}H_{17}ON + SnCl_4$. Blättchen. *F:* 221° (PFEIFFER, *A.* 383, 149). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Äther.

Piperidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureäthylester, Oxalsäure-äthylester-[piperidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{15}H_{19}O_2N_2Cl_2 = C_6H_5N \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chlor-essigsäureäthylester mit Piperidin in Alkohol (BÜLOW, HUSS, *B.* 50, 1495). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 124°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in kaltem Alkohol und Aceton, löslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Essigester. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise. Entfärbt Permanganat in warmem Aceton sofort. Wird durch verdünnte Säuren in der Wärme zersetzt. — Die Suspension in Alkohol gibt beim Einleiten von Chlor bis zur Lösung 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid.

Piperidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäureamid, Oxamidsäure-[piperidid-(2.4-dichlor-phenylhydrazon)] $C_{13}H_{16}ON_2Cl_2 = C_6H_5N \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [2.4-Dichlor-phenylhydrazono]-chlor-essigsäureamid und Piperidin in siedendem Alkohol (BÜLOW, HUSS, *B.* 50, 1496; vgl. a. B., NEBER, *B.* 46, 2041). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F:* 172° (B., H.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, Aceton und Äther, schwer in Ligroin (B., H.). Leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure (B., H.).

Monothiooxalsäure-amid-piperidid $C_7H_{12}ON_2S = C_6H_5N \cdot CO \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Man sättigt eine alkoh. Lösung von Cyanaureisensäure-piperidid mit Ammoniak und darauf mit Schwefelwasserstoff (ATKINSON, *Soc.* 105, 1292). — Gelbliche Tafeln (aus verd. Alkohol). *F:* 66—67°.

f) Kupplungsprodukte aus Piperidin und Kohlensäure.

Piperidin-N-carbonsäure-äthylester, Pentamethylen-carbamidsäure-äthylester, Pentamethylenurethan („Piperylurethan“) $C_9H_{15}O_2N = C_6H_5N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S.* 51). *B.* Zur Bildung aus Chlorauronsäureäthylester und Piperidin nach SCHOTTEN (*B.* 15, 425) vgl. ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *H.* 81, 297. — *Kp:* 211—212°.

Piperidin-N-carbonsäure-[6-oxy-3-formyl-phenylester], Pentamethylen-carbamidsäure-[6-oxy-3-formyl-phenylester], Protocatechualdehyd-3-kohlensäurepiperidid $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_5N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehydcarbonat beim Behandeln mit Piperidin (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* 383, 332). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 123°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, schwerer in Wasser und Toluol. Leicht löslich in rauchender Salzsäure.

Phenylhydrazon des Protocatechualdehyd-3-kohlensäurepiperidids $C_{16}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Protocatechualdehyd-3-kohlensäurepiperidid und Phenylhydrazin in Eisessig (PAULY, SCHÜBEL, LOCKEMANN, *A.* 383, 333). — Blättchen (aus Eisessig). *F:* 159°. Ziemlich schwer löslich.

Piperidin-N-carbonsäure-amid, N.N-Pentamethylen-harnstoff („Piperylharnstoff“) $C_8H_{13}ON_2 = C_6H_5N \cdot CO \cdot NH_2$ (*S.* 54). *B.* Zur Bildung aus Piperidinsulfat und Kaliumcyanat vgl. WERNER, *Soc.* 105, 932. — Prismen mit $1CHCl_3$ (aus Chloroform). — Liefert beim Erwärmen mit Dimethylsulfat das methylschwefelsaure Salz des O-Methyl-N.N-pentamethylen-isoharnstoffs (*S.* 17).

N.N-Dipropyl-N'-pentamethylen-harnstoff $C_{13}H_{24}ON_2 = C_6H_5N \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_3H_7)_2$. *B.* Aus Dipropylcarbamidsäurechlorid und Piperidin (ATKINSON, *Soc.* 105, 1294). — Flüssigkeit. *Kp*₁₀: 173°.

N.N-Diphenyl-N'-pentamethylen-harnstoff $C_{19}H_{20}ON_2 = C_6H_5N \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylcarbamidsäurechlorid und Piperidin (DEHN, PLATT, *Am. Soc.* 37, 2129). — Kristalle. *F:* 122°.

Piperidin - N - carbonsäure - piperidinomethylamid, N - Piperidinomethyl-N'.N'-pentamethylen-harnstoff $C_{11}H_{20}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. B. Aus Salicylsäuremethylester-O-carbonsäure-bis-chlormethyl-amid (Ergw. Bd. X, S. 34) bei Einw. von Piperidin in der Kälte (EINHORN, VON BAGH, B. 43, 331). — Tafeln (aus Essigester). F: 142—143°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

O-Methyl-N.N-pentamethylen-isoharnstoff $C_7H_{14}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot C(O \cdot CH_3) : NH$. B. Das methylschwefelsäure Salz entsteht beim Erwärmen von N.N-Pentamethylen-harnstoff mit Dimethylsulfat (WERNER, Soc. 105, 931). — Öl. — $2C_7H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orange-rote Prismen. F: 144°. — Methylschwefelsäures Salz. Viscos. Leicht löslich in Wasser. Verhalten beim Erhitzen: W. — Pikrat. F: 158°.

Azodicarbonsäure-dipiperidid $C_{12}H_{20}O_2N_4 = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot N : N \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$. B. Aus Azodicarbonsäurediäthylester bei Einw. von Piperidin in Petroläther unter Kühlung (DIELS, FRITZSCHE, B. 44, 3020). — Goldgelbe Prismen (aus Methanol). F: 134—135° (Zers.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Methanol, leicht in Alkohol und Äther.

Pentamethylenthio-carbaminsäure-O-methylester $C_7H_{13}ONS = C_5H_{10}N \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus Dithiokohlensäure-O.S-dimethylester und Piperidin in der Kälte (DELÉPINE, SCHVING, Bl. [4] 7, 902). — Krystalline Masse. F: 23°. Kp_{16} : 120—122°. Riecht pfefferminzähnlich — Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft auf 100°.

Piperidin - N - thiocarbonsäure - amid, N.N - Pentamethylen - thioharnstoff $C_6H_{11}N_2S = C_5H_{10}N \cdot CS \cdot NH_2$ (S. 57). Geschwindigkeit der Addition von Methyljodid in absol. Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, Z. El. Ch. 22, 343.

N-Phenyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_{15}H_{19}N_2S = C_5H_{10}N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (S. 57). Geschwindigkeit der Addition von Methyljodid in Alkohol und von Äthyljodid in Methanol und Alkohol bei 25°: GOLDSCHMIDT, HOUGEN, Z. El. Ch. 22, 344, 345.

N-p-Tolyl-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_{17}H_{21}N_2S = C_5H_{10}N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (S. 57). Liefert beim Kochen mit Chloressigsäure in Wasser 3-p-Tolyl-2.4-dioxo-thiazolidin (Syst. No. 4298) (JOHNSON, PRAU, HODGE, Am. Soc. 34, 1046).

N-[δ-Phenyl-butyl]-N'.N'-pentamethylen-thioharnstoff $C_{16}H_{24}N_2S = C_5H_{10}N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus δ-Phenyl-butylsenföhl und Piperidin (v. BRAUN, DEUTSCH, B. 45, 2194). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 65°.

Piperidin-N-dithiocarbonsäure, Pentamethylendithiocarbaminsäure $C_6H_{11}NS_2 = C_5H_{10}N \cdot CS_2H$ (S. 58). B. Das Piperidinsalz entsteht aus N.N'-Diphenyl-thioharnstoff beim Kochen mit Piperidin, neben anderen Produkten (RAFFO, BALDUZZI, G. 47 I, 72). — Piperidinsalz $C_6H_{11}N + C_6H_{11}NS_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 169—170°.

g) Kupplungsprodukte aus Piperidin und Glykolsäure.

Piperidinoessigsäure, Pentamethylenglycin $C_7H_{13}O_2N = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (S. 59). — $Cu(C_7H_{13}O_2N)_2$. Veilchenblau (LEY, B. 47, 2951). Addiert bei gewöhnlicher Temperatur 5 Mol Ammoniak. — $Cu(C_7H_{13}O_2N)_2 + 4H_2O$. Lichtabsorption in Wasser und in Alkohol: L., HEGGE, B. 48, 74, 79.

Piperidinoessigsäure-[trichlor-tert.-butylester] $C_{11}H_{18}O_2NCl_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3 \cdot CCl_3$. B. Aus Piperidin und Chloressigsäure-[trichlor-tert.-butylester] (WOLFFENSTEIN, LOEWY, BACHSTREZ, B. 48, 2042). — Krystalle. Schmeckt intensiv bitter. Physiologische Wirkung: W., L., B., B. 48, 2038.

3-Nitro-4-piperidinoacetamino-benzoesäureäthylester $C_{18}H_{21}O_6N_3 = C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_9$. B. Aus 3-Nitro-4-chloracetamino-benzoesäureäthylester beim Kochen mit Piperidin in Benzol (EINHORN, UHLFELDER, A. 371, 169). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 70—71°. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht bei 30—35° 3-Amino-4-piperidinoacetamino-benzoesäureäthylester, bei höherer Temperatur 2-Piperidinomethyl-benzimidazol-carbonsäure-(5)-äthylester.

3-Piperidinoacetamino-4-lactylamino-phenetol $C_{18}H_{27}O_4N_3 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot (O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. B. Aus 3-Chloracetamino-4-lactylamino-phenetol beim Erwärmen mit Piperidin und Natriumacetat im Rohr auf 60—70° (MARON, BLOCH, B. 47, 723). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren.

3-Amino-4-piperidinoacetamino-benzoesäureäthylester $C_{16}H_{23}O_4N_3 = C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_5H_9$. B. Aus 3-Nitro-4-piperidinoacetamino-benzoesäureäthylester bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterhalb 35° (EINHORN, UHLFELDER,

A. 371, 169). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 103°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig 2-Piperidinomethyl-benzimidazol-carbonsäure-(5)-äthylester. — Hydrochlorid. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 204°. Sehr leicht löslich in Wasser.

3,4-Bis-piperidinoacetamino-benzoesäuremethylester $C_{22}H_{27}O_4N_4 = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_6H_5)_2$. B. Aus 3,4-Bis-chloracetamino-benzoesäuremethylester beim Kochen mit Piperidin in Benzol (EINHORN, UHLFELDER, A. 371, 167). — Krystalle (aus Ligroin). F: 108°.

Piperidinoessigsäure-methylbetain $C_8H_{13}O_2N = C_6H_{10}N^+(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O^-$ (S. 60). Eine Verbindung $C_8H_{15}O_2N$, die vielleicht mit Piperidinoessigsäure-methylbetain identisch ist, isolierte FUNK (Biochem. J. 7, 85) aus Citronensaft.

Äthoxyessigsäurepiperidid $C_9H_{13}O_2N = C_6H_{10}N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Aus Diäthoxyessigsäurepiperidid (S. 19) beim Erwärmen mit Natrium in Äther (WOHL, MULO, B. 45, 332). — Öl. $K_{D,1}$: 72—74°. Leicht löslich in Wasser; scheidet sich beim Erwärmen der wäßr. Lösung wieder aus.

h) Kupplungsprodukte aus Piperidin und weiteren acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren.

3-Nitro-4-piperidino-benzoesäure $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_{10}N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$. B. Beim Kochen von 3-Nitro-4-piperidino-benzonitril mit Schwefelsäure und Essigsäure (BORSCH, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, B. 49, 2231). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 202° bis 203° (Zers.).

3-Nitro-4-piperidino-benzonitril $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_{10}N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CN$. B. Beim Erhitzen von 4-Brom-3-nitro-benzonitril mit Piperidin und kristallisiertem Natriumacetat in Alkohol (BORSCH, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, B. 49, 2231). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. — Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure unter Kühlung 3-Amino-4-piperidino-benzonitril, beim Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol 6-Chlor-3-amino-4-piperidino-benzonitril.

4,6-Dinitro-3-piperidino-phenylessigsäureäthylester $C_{15}H_{15}O_6N_3 = C_6H_{10}N \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 5-Chlor-2,4-dinitro-phenylessigsäureäthylester oder aus α -[5-Chlor-2,4-dinitro-phenyl]-acetessigsäureäthylester beim Erwärmen mit Piperidin in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCH, BARR, A. 402, 95). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101°.

dl-Mandelsäure-piperidid $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_{10}N \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. B. Aus dl-Mandelsäureäthylester und Piperidin bei 120° (MCKENZIE, MARTIN, RULE, Soc. 105, 1586). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75—76°. — Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid: McK., M., R.

3-Oxy-4-[α -piperidino-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{24}H_{25}O_3N = C_6H_{10}N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus 3-Oxy-4-[α -chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und Piperidin (ROSLAV, M. 34, 1511). — Grünlichgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145—146°. Die Lösungen fluorescieren grün. Gibt mit heißer konzentrierter Schwefelsäure beim Erhitzen eine vorübergehende rote Färbung. Mit Ferrichlorid erhält man eine dunkelviolette Färbung. — $C_{24}H_{25}O_3N + HCl$. Krystallin. F: 174—175° (Zers.). An der Luft ziemlich unbeständig.

3-Oxy-4-[4-nitro- α -piperidino-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{25}H_{24}O_5N_2 = C_6H_{10}N \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 3-Oxy-4-[α -chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit Piperidin in Benzol (SEIB, M. 34, 1583). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 176,5—177°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther. — Die Lösung in Methanol wird durch Ferrichlorid erst grün, dann braun, schließlich dunkelblauviolett gefärbt.

3-Oxy-4-[α -piperidino-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{25}H_{27}O_3N = C_6H_{10}N \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus 3-Oxy-4-[α -chlor-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester beim Kochen mit Piperidin in Benzol (REBER, M. 34, 1541). — Nadeln (aus Ligroin oder Aceton). F: 172—173,5°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff sowie in heißem Äther, Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Die Lösungen in Chloroform, Alkohol und Benzol sind gelb und fluorescieren stark. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine schwach blauviolette Färbung, in der Wärme rotgrüne Fluorescenz; Zusatz von wenig Salpetersäure bewirkt gelbgrüne Färbung. Mit Ferrichlorid tritt eine dunkelrotviolette Färbung auf.

In saurer Lösung linksdrehende Piperidinobernsteinsäure, N,N-Pentamethylen-asparaginsäure $C_9H_{15}O_4N = C_5H_{10}N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus 1-Brom-bernsteinsäure beim Behandeln mit Piperidin in Methanol (Lutz, *Ж.* 41, 1577; C. 1910 I, 909). — Krystallpulver. F: 179—180°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. $[\alpha]_D$: —5° (verd. Schwefelsäure; c = 1), +5,7° (verd. Natronlauge; c = 1,5).

α -Piperidino- α,β -dicyan-äthylen $C_8H_{11}N_3 = C_5H_{10}N \cdot C(CN) : CH \cdot CN$. B. Aus Dicyan-acetylen beim Behandeln mit Piperidin in Äther bei —70° in einer Wasserstoff-Atmosphäre (MOUREU, BONGRAND, C. r. 158, 1095; A. ch. [9] 14, 42). — Braunes, sehr dickes Öl, das langsam krystallisiert. — Wird durch verd. Schwefelsäure bei 100° in Blausäure, Piperidin und Cyaneisigsäure gespalten.

3-Oxy-4-[α -piperidino-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{25}H_{27}O_6N = C_5H_{10}N \cdot CH[C_6H_4(O \cdot CH_3)] \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 3-Oxy-4-[α -chlor-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit Piperidin in Benzol (WEISBUT, M. 34, 1562). — Gelbliches Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin). F: 166—167°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Essigester, leicht in Aceton und Chloroform, schwer in Ligroin, Äther, Methanol und Alkohol. — Die alkoh. Lösung wird bei Zusatz von Ferrichlorid violett.

i) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxo- und Oxy-oxo-carbonsäuren.

Diäthoxyessigsäure-piperidid $C_{11}H_{21}O_5N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (S. 66). Liefert beim Erwärmen mit Natrium in Äther Äthoxyessigsäurepiperidid (S. 18) (WOHL, MYLO, B. 45, 332).

Campher-carbonsäure-(3)-piperidid, Camphocarbonsäure-piperidid $C_{16}H_{23}O_3N = C_5H_{10}N \cdot \begin{matrix} CO \\ \diagup \\ CH \cdot CO \cdot NC_9H_{15} \end{matrix}$ (S. 66). B. Beim Erhitzen von d-Camphocarbonsäuremethylester mit Piperidin (GLOVER, LOWRY, Soc. 101, 1907). — Krystalle (aus Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (GL., L.; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 729). F: 104° (bei schnellem Erhitzen) (GL., L.). Löslichkeit in Heptan: L., GL., Soc. 103, 923. $[\alpha]_{440}$: +24,9° (Anfangsdrehung; Benzol; c = 5), +111° (Alkohol) (GL., L.; L., GL., Soc. 103, 917). Mutarotation verschiedener Präparate in Benzol: L., GL. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: L., DESCH, SOUTHGATE, Soc. 97, 902. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine blaugrüne Färbung (GL., L.).

3-Brom-campher-carbonsäure-(3)-piperidid $C_{16}H_{23}O_3NBr = C_5H_{10}N \cdot \begin{matrix} CO \\ \diagup \\ CBr \cdot CO \cdot NC_9H_{15} \end{matrix}$. B. Aus Campher-carbonsäure-(3)-piperidid beim Behandeln mit Brom in Eisessig (GLOVER, LOWRY, Soc. 101, 1908). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°; $[\alpha]_D$: —71,2° (Alkohol) (GL., L.). Rotationsdispersion in Alkohol: GL., L. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: L., DESCH, SOUTHGATE, Soc. 97, 902.

Phenylbrenztraubensäure-piperidid $C_{14}H_{17}O_3N = C_5H_{10}N \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Phenyl-oxymaleinsäureanhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 284) und Piperidin (BOUGAULT, C. r. 162, 762). — F: 58°.

1-Piperidino-anthrachinon-carbonsäure-(3) $C_{20}H_{17}O_4N = C_5H_{10}N(CO)_2C_6H_3(CO_2H) \cdot NC_5H_9$. B. Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Piperidin in Gegenwart von Soda, Natriumdicarbonat und Kupferpulver in Wasser (BASF, D. R. P. 247411; C. 1912 II, 213; *Frdl.* 10, 603). — Rote Flocken.

3-Oxy-4-[α -piperidino-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{25}H_{25}O_6N = C_5H_{10}N \cdot CH[C_6H_4(CHO)] \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus 3-Oxy-4-[α -chlor-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester beim Kochen mit Piperidin in Chloroform (LUGNER, M. 36, 163). — Blättchen (aus Äther + Chloroform). F: 171°. — Farbreaktionen: L.

k) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Oxy- und Oxo-aminen.

α,β -Dipiperidino-äthan, N,N'-Äthylen-di-piperidin $C_{12}H_{24}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_9$ (S. 67). D_4^{25} : 0,9236; n_D^{25} : 1,4872 (CLARKE, Soc. 99, 1934). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in Alkohol bei 56°: CL., Soc. 99, 1929, 1933.

N,N'-Äthylen-di-piperidin-bis-hydroxybenzylat, N,N'-Dibenzyl-N,N'-äthylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{26}H_{40}O_2N_2 = C_6H_{10}N(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. — Dijodid $C_{26}H_{38}N_2I_2$. B. Aus N,N'-Äthylen-dipiperidin beim Erwärmen mit Benzyljodid (DUNLOR, Soc. 101, 2003). Prismen (aus Alkohol). F: 205—206°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

α,γ -Dipiperidino-propan, N,N'-Trimethylen-di-piperidin $C_{13}H_{26}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ (S. 68). D_4^{20} : 0,9175; n_D^{20} : 1,4852 (CLARKE, Soc. 99, 1934). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Benzylchlorid in Alkohol bei 56°: CL., Soc. 99, 1933.

α -Äthylamino- δ -piperidino-butan, N-[δ -Äthylamino-butyl]-piperidin, N-Äthyl-N'-pentamethylen-putrescin $C_{11}H_{24}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. B. Aus α -Piperidino- δ -[äthyl-cyan-amino]-butan beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 155° (v. BRAUN, B. 44, 1257). — Flüssigkeit. Kp_{15} : 125—126°. — $C_{11}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. F: 216—217° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{24}N_2 + 2C_6H_5O_2N_3$. Gelbes Pulver (aus Alkohol). F: 113°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

α -Propylamino- δ -piperidino-butan, N-[δ -Propylamino-butyl]-piperidin, N-Propyl-N'-pentamethylen-putrescin $C_{13}H_{28}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_3H_7$. B. Aus α -Piperidino- δ -[propyl-cyan-amino]-butan beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 155° (v. BRAUN, B. 44, 1256). — Flüssigkeit. Kp_{10} : 130°. — $C_{13}H_{28}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 217° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{28}N_2 + 2C_6H_5O_2N_3$. F: 139—140°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

α -Piperidino- δ -[äthyl-cyan-amino]-butan, N-[δ -(Äthyl-cyan-amino)-butyl]-piperidin, N-Äthyl-N'-pentamethylen-N-cyan-putrescin $C_{13}H_{26}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot C_2H_5$. B. Beim Behandeln von N-Äthyl-pyrrolidin mit Bromcyan und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Piperidin (v. BRAUN, B. 44, 1257). — Kp_{15} : 182°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 155° α -Äthylamino- δ -piperidino-butan.

α -Piperidino- δ -[propyl-cyan-amino]-butan, N-[δ -(Propyl-cyan-amino)-butyl]-piperidin, N-Propyl-N'-pentamethylen-N-cyan-putrescin $C_{15}H_{30}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CN) \cdot C_3H_7$. B. Aus N-Propyl-pyrrolidin bei Einw. von Bromcyan in Äther und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Piperidin (v. BRAUN, B. 44, 1255). — Dickes Öl. Kp_{15} : 191—192°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 155° α -Propylamino- δ -piperidino-butan.

α,ζ -Dipiperidino-hexan, N,N'-Hexamethylen-di-piperidin $C_{16}H_{32}N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. B. Aus 1,6-Dijod-hexan und Piperidin in Alkohol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, B. 43, 2861). — Basisch riechende Flüssigkeit. Kp_{15} : 198°. — Chloroplatinat. F: 230°. Unlöslich in Wasser. — Pikrat. Schwärzt sich bei 195°; ist bei 208° völlig geschmolzen. Fast unlöslich in Alkohol.

N,N'-Dimethyl-N,N'-hexamethylen-di-piperidin-bis-hydroxymethylat $C_{26}H_{40}O_2N_2 = C_5H_{10}N(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_{10})(CH_3) \cdot OH$. — Dijodid $C_{26}H_{38}N_2I_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 240° (v. BRAUN, B. 43, 2862). Schwer löslich in heißem Alkohol.

ω -Methylamino- ω' -piperidino-o-xylol, N-[2-Methylaminomethyl-benzyl]-piperidin $C_{14}H_{22}N_2 = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, ZOBEL, A. 445 [1925], 250. — B. Beim Erhitzen von N,N-o-Xylylen-piperidiniumbromid (S. 92) mit wäßr. Methylamin-Lösung im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2314). — Öl. Kp_{15} : 160—165° (SCH., W.).

ω -(Benzolsulfonyl-methyl-amino)- ω' -piperidino-o-xylol, N-[2-(Benzolsulfonyl-methyl-amino)-methyl]-benzyl]-piperidin $C_{20}H_{26}O_2N_2S = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)$. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, ZOBEL, A. 445 [1925], 250. — B. Aus ω -Methylamino- ω' -piperidino-o-xylol (s. o.) beim Behandeln mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2315). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87°; leicht löslich in Alkohol (SCH., W.).

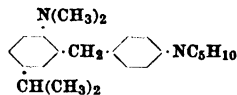
4-Nitro-2-benzamino-1-[β -piperidino-propyl]-benzol, N-[β -(4-Nitro-2-benzamino-phenyl)-isopropyl]-piperidin $C_{21}H_{28}O_2N_2 = C_5H_{10}N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 4-Nitro-2-benzamino-1-[β -chlor-propyl]-benzol und Piperidin in Alkohol bei 100° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, B. 46, 3182). — F: 117°.

4,4'-Dipiperidino-diphenylmethan $C_{22}H_{30}N_2 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NC_5H_{10}$. B. Neben 4-Piperidino-benzylalkohol beim Erwärmen von N-Phenyl-piperidin mit überschüssigem Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, B. 45, 2994). Aus N-Phenyl-piperidin beim Behandeln mit 4-Piperidino-benzylalkohol in Gegenwart von Zinkchlorid (v. Br., KR.). Beim Kochen von 4,4'-Diamino-diphenylmethan mit 1,5-Dibrom-pentan in

Alkohol (v. Br., Kb.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{23}H_{30}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich von 235° an. Schwer löslich in heißem Wasser.

4,4'-Dipiperidino-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{25}H_{38}O_2N_2 = C_6H_{10}N(OH)(CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_5H_{10})(CH_2) \cdot OH$. — Dijodid $C_{27}H_{38}N_2I_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 217° (Zers.) (v. BRAUN, KRUBER, B. 45, 2994). Schwer löslich in Alkohol.

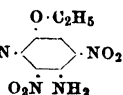
6-Dimethylamino-4'-piperidino-3-isopropyl-diphenylmethan, N-[4-(6-Dimethylamino-3-isopropyl-benzyl)-phenyl]-piperidin $C_{23}H_{32}N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Dimethylamino-3-isopropyl-benzylalkohol beim Behandeln mit N-Phenylpiperidin in Gegenwart von Zinkchlorid (v. BRAUN, KRUBER, B. 46, 3465). — Öl. Kp: 260—266°. — Chloroplatinat. F: 219—220°. — Pikrat. Schmilzt unscharf bei 100—105°. Unbeständig.



4-Nitro-benzoesäure- $[\beta, \beta'$ -dipiperidino-isopropylester] $C_{20}H_{29}O_4N_3 = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. B. Aus β, β' -Dipiperidino-isopropylalkohol beim Kochen mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, A. 371, 154). — Öl. — $C_{20}H_{29}O_4N_3 + 2HI$. Citronengelbe Nadeln (aus Aceton + Äther). F: 232°.

4-Amino-benzoesäure- $[\beta, \beta'$ -dipiperidino-isopropylester] $C_{20}H_{31}O_2N_3 = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ (S. 74). B. Aus 4-Nitro-benzoesäure- $[\beta, \beta'$ -dipiperidino-isopropylester] (s. o.) durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, A. 371, 155). — Prismen (aus Äther). F: 137,5°. — $C_{20}H_{31}O_2N_3 + 2HCl$. Nadeln (aus Methanol + Essigester). F: 261°.

N-[4,6-Dinitro-5-amino-2-äthoxy-phenyl]-piperidin, 3,5-Dinitro-4-amino-2-piperidino-phenetol $C_{13}H_{18}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,3,5-Trinitro-4-amino-phenetol beim Erwärmen mit $C_5H_{10}N$. Piperidin in Alkohol (REVERDIN, FÜRSTENBERG, Bl. [4] 13, 679; J. pr. [2] 88, 326; C. 1913 II, 858). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 143° bis 144°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.



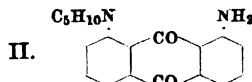
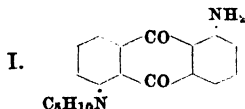
N-[4,6-Dinitro-5-acetamino-2-methoxy-phenyl]-piperidin, 3,5-Dinitro-4-acetamino-2-piperidino-anisol $C_{14}H_{19}O_6N_4 = C_5H_{10}N \cdot C_6H_3(NO_2)_2(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 2,3,5-Trinitro-4-acetamino-anisol (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 195) beim Erhitzen mit Piperidin auf 100° (MELDOLA, HOLLELY, Soc. 105, 987). — Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei ca. 138°, wird darauf teilweise wieder fest und schmilzt dann bei 171—173°.

N-[3-Amino-4-oxy-benzyl]-piperidin $C_{12}H_{18}ON_2 = C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH_2$. B. Aus N-[3-Nitro-4-oxy-benzyl]-piperidin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, J. biol. Chem. 20, 669). — $C_{12}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Tafeln (aus Alkohol + Äther). Erweicht bei ca. 135° und zersetzt sich bei ca. 180°. Die wäbr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine anfangs rote, dann orangebraune Färbung.

2,5-Dipiperidino-p-chinon $C_{16}H_{22}O_2N_2 = (C_5H_{10}N)_2C_6H_2(O)_2$ (S. 75). F: 172° (SCHMIDT, SIGWART, B. 46, 1495).

3,6-Dichlor-2,5-dipiperidino-p-chinon $C_{16}H_{20}O_2N_2Cl_2 = (C_5H_{10}N)_2C_6H_2Cl_2(O)_2$. B. Beim Behandeln von Piperidin mit Chloranil in heißem Alkohol (SCHMIDT, SIGWART, B. 46, 1496). — Blauschwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°.

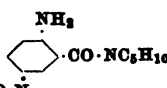
1-Amino-5-piperidino-anthra-chinon $C_{19}H_{18}O_2N_2$, Formel I. Braunrote Tafeln (aus Pyridin). F: 149° (GATTERMANN, A. 393, 174).



1-Amino-8-piperidino-anthra-chinon $C_{19}H_{18}O_2N_2$, Formel II. Dunkelviolette Krystalle (aus verd. Pyridin). F: 180° (GATTERMANN, A. 393, 174).

l) Kupplungsprodukte aus Piperidin und acyclischen sowie isocyclischen Amino-carbonsäuren.

4-Arsono-phenylglycin-piperidid $C_{13}H_{19}O_4N_3As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$. B. Beim Kochen von Chloressigsäure-piperidid mit Arsanilsäure in Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, Am. Soc. 41, 1593). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 218—221°. Löslich in heißem Methanol, schwer löslich in heißem Wasser.

5-Nitro-2-amino-benzoesäure-piperidid $C_{13}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Bei Einw. von Piperidin auf das entsprechende Nitroisatoessäureanhydrid $O_2N \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot O \\ \diagdown NH \cdot CO \end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4298) (BAYER & Co., ). — D. R. P. 300951; C. 1919 II, 179; *Frdl.* 13, 489). — F: 163—164°. — Überführung in Azofarbstoffe: B. & Co.

Carbäthoxyamino-malonsäure-nitril-piperidid, N-[Carbäthoxyamino-cyanacetyl]-piperidin $C_{11}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NC_6H_{10}$. B. Aus β, β -Dichlor- α -carbäthoxyimino-propionsäurenitril (Ergw. Bd. III/IV, S. 221) beim Behandeln mit Piperidin in Äther und Lösen des Reaktionsprodukts in konz. Salzsäure (DIELS, GUKASSIANZ, B. 43, 3318). — Krystalle (aus Methanol). F: 131,5—132,5° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser und in Petroläther, leicht in anderen Lösungsmitteln.

3-Amino-4-piperidino-benzonitril $C_{13}H_{15}N_3 = C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CN$. B. Aus 3-Nitro-4-piperidino-benzonitril bei Einw. von Zinnchlorür und rauchender Salzsäure unter Kühlung (BORSCHKE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, B. 49, 2232). — Krystalle. F: 68° bis 69°. $K_{P_{16}}$: 203—204°.

6-Chlor-3-amino-4-piperidino-benzonitril $C_{13}H_{14}N_3Cl = C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_3Cl(NH_2) \cdot CN$. B. Aus 3-Nitro-4-piperidino-benzonitril beim Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol (BORSCHKE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, B. 49, 2231). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 78—79°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

m) Kupplungsprodukte aus Piperidin und C-Arsen-Verbindungen.

2,6-Dinitro-1-piperidino-benzol-arsonsäure-(4), 3,5-Dinitro-4-piperidino-phenylarsonsäure¹⁾ $C_{11}H_{14}O_7N_4As$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 2,6-Dinitro-1-methoxybenzol-arsonsäure-(4) mit 50%iger Piperidin-Lösung (Höchstes Farbw., D. R. P. 294276; C. 1916 II, 780; *Frdl.* 13, 978). — Gelbe Krystalle. Mäßig löslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Zinnchlorür-Lösung bei Gegenwart von Kaliumjodid 3,5,3',5'-Tetraamino-4,4'-dipiperidino-arsenobenzol.

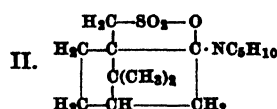
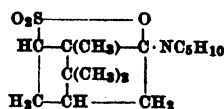
3,5,3',5'-Tetraamino-4,4'-dipiperidino-arsenobenzol $C_{22}H_{28}N_8As_2$, s. nebenstehende Formel. B. s. im vorangehenden Artikel. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Natronlauge (Höchstes Farbw., D. R. P. 294276; C. 1916 II, 780; *Frdl.* 13, 978).

n) Kupplungsprodukte aus Piperidin und heterocyclischen Verbindungen.

6-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cumaran-carbonsäure-(2)-piperidid $C_{23}H_{28}O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cumaran-carbonsäure-(2) (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 462) beim Erhitzen mit Piperidin auf 230—240° (STOERMER, FRIEMEL, B. 44, 3260). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 148—149°.

2-Piperidino-4-oxo-furan-carbonsäure-(3)-äthylester bzw. **2-Piperidino-4-oxo-4,5-dihydro-furan-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_{13}H_{17}O_4N = HO \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ bzw. $OC \begin{smallmatrix} \diagup C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, „Piperidino-isotetron- α -carbonsäureäthylester“. B. Aus 4-Oxy-2-äthoxy-furan-carbonsäure-(3)-äthylester bei Einw. von Piperidin (BENARY, B. 45, 3685). — Krystalle. F: 107—108°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Äther.

[d-Campher]- β -sulfonsäure-pseudopiperidid $C_{11}H_{23}O_3NS$, Formel I oder Formel II (S. 79). Die im *Hptw.* unter dieser Überschrift abgehandelte Verbindung wird von GRAHAM (*Soc.* 101, 749) als Piperidinsalz der [d-Campher]- β -sulfonsäure (S. 7) erkannt.

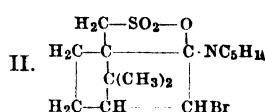
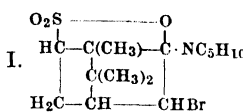


¹⁾ Zur Bezeichnung „Arsonsäure“ vgl. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 425 Anm. und S. 448 Anm.

α -Brom-[d-campher]- β -sulfonsäure-pseudopiperidid

$C_{15}H_{24}O_3NBrS$, Formel I oder Formel II (S. 79). Zur Konstitution vgl. GRAHAM, *Sci.* 101, 757.

S. 79, Z. 17 v. o. statt: „F: 113°“ lies: „F: 123°“.

**Tetrahydropiperinsäure-piperidid, Tetrahydropiperin** $C_{17}H_{23}O_3N =$

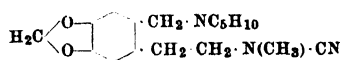
$C_5H_{10}N \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot C_6H_5 < \text{O} > \text{CH}_2$. B. Aus Piperin bei Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumchlorür oder Platinchlorid in salzsaurer Lösung (SKITA, FRANCK, B. 44, 2866) oder in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol (BORSCHKE, B. 44, 2943; PAAL, B. 45, 2225; SK., MEYER, B. 45, 3586). — Öl von unangenehm basischem Geruch (SK., FR.). Kp_{14} : 268–269° (SK., M.); Kp_{16} : 280° (B.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Piperidin und Tetrahydropiperinsäure (B.).

Piperinsäure-piperidid, Piperin $C_{17}H_{19}O_3N =$

$C_5H_{10}N \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot C_6H_5 < \text{O} > \text{CH}_2$ (S. 79). Prismen (aus Essigester) (TUNMANN, C. 1918 II, 675). Kondensation von unterkühlten Dämpfen: STARINKEWITSCH, TAMMANN, Ph. Ch. 85, 576. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, Soc. 103, 2293; einer alkoh. Lösung: DOBBIE, Fox, Soc. 103, 1194. Löslichkeit in Trichlöräthylen bei 15°: 9,83% (WESTER, C. 1915 I, 248); in 50%igem wäbrigem Pyridin bei 20–25°: ca. 11%, in wasserfreiem Pyridin ca. 23% (DEHN, Am. Soc. 39, 1401). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 18°: ca. 1×10^{-14} (aus konduktometrischen Titrationen ermittelt) (v. WEISSE, MEYER-LÉVY, J. Chim. phys. 14, 269, 275). — Piperin läßt sich in Tetrahydropiperin überführen durch Behandeln mit Wasserstoff in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Palladiumchlorür oder Platinchlorid (SKITA, FRANCK, B. 44, 2866) oder in verd. Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHKE, B. 44, 2943; PAAL, B. 45, 2225; SK., MEYER, B. 45, 3586). Reaktion mit Benzophenon im Licht: PATERNO, G. 44 II, 103. — Einw. auf die Keimung von Samen: SIGMUND, Bio. Z. 62, 302. — Zur Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL vgl. DAKIN, DUDLEY, J. biol. Chem. 17, 277. Nachweis im Pfefferpulver durch Krystallisation aus Essigester: TUNMANN, C. 1918 II, 675.

$C_{17}H_{19}O_3N + \text{HCl}$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol mit gelber Farbe, fast unlöslich in Ligroin und Äther (PFEIFFER, A. 383, 152). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{17}H_{19}O_3N + 2\text{HCl}$. Orangefarbenes Pulver. Verliert an der Luft schnell Chlorwasserstoff (Pf.). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{17}H_{19}O_3N + \text{HBr}$. Gelbes krystallines Pulver. Schmilzt bei etwa 170° zu einer roten Flüssigkeit (Pf.). Leicht löslich in Alkohol und Methanol mit gelber Farbe, fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser und wäbr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur vollständig hydrolysiert. — $2C_{17}H_{19}O_3N + \text{SnCl}_4$. Tiefgelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Schwärzung (Pf., A. 383, 149). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther. Die Lösungen in Chloroform und Benzol sind gelb. Beständig gegen kaltes Wasser; wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $2C_{17}H_{19}O_3N + 2\text{HCl} + \text{SnCl}_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen (Pf.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol mit gelber Farbe, fast unlöslich in Ligroin. Wird durch kaltes Wasser hydrolysiert. — $2C_{17}H_{19}O_3N + \text{SnBr}_4$. Tiefgelber, krystalliner Niederschlag. Schmilzt bei 183° zu einer schwarzen Masse (Pf.). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Äther. Wird durch siedendes Wasser sowie durch siedendes wäbriges Ammoniak zersetzt. — $2C_{17}H_{19}O_3N + 2\text{HBr} + \text{SnBr}_4$. Tiefgelbe Krystalle. F: 182–184° (Zers.) (Pf.). Leicht löslich in Alkohol und Methanol mit gelber Farbe, fast unlöslich in Ligroin und Äther. Wird durch kaltes Wasser zersetzt. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_{17}H_{19}O_3N + C_6H_3O_6N_3$. Scharlachrote Nadeln. F: 130° (SUDBOROUGH, Soc. 109, 1346).

Methyl-[4.5-methylenedioxy-2-piperidino-methyl- β -phenäthyl]-cyanamid $C_{17}H_{23}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Methyl-[4.5-methylenedioxy-2-brommethyl- β -phenäthyl]-cyanamid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 771) beim Erwärmen mit Piperidin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, B. 49, 2627). — Krystalle (aus Äther). F: 155°.



o) Kupplungsprodukte aus Piperidin und anorganischen Stoffen.

N-[4-Nitro-phenylmercapto]-piperidin, 8-[4-Nitro-phenyl]-N.N-pentamethylen-thiohydroxylamin $C_{11}H_{14}O_2N_2S = C_5H_{10}N \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot \text{NO}_2$. B. Aus p-Nitro-

phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 160) und Piperidin (ZINCKE, LENHARDT, A. 400, 19 Anm.). — Gelbe Tafeln (aus Hexan). F: 45°.

N-Chlor-piperidin $C_6H_{10}NCl$ (S. 81). Einw. von Kupferpulver: WIELAND, FRESSEL, A. 392, 153. Bei Einw. von Phenyl-benzyl-keton in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht Phenyl- $[\alpha$ -piperidino-benzyl]-keton (RABE, B. 45, 2169).

Schwefligsäure-monopiperidid, Piperidin-N-sulfinsäure $C_6H_{11}O_2NS = C_6H_{10}N \cdot SO_2H$ (S. 82). Ebullioskopisches Verhalten in Methanol und kryoskopisches Verhalten in Wasser: MARINO, TONINELLI, R. A. L. [5] 21 II, 99; G. 43 I, 410. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol bei 25°: M., T. Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoessig-ester: M., T.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-piperidid, Phenol-sulfonsäure-(4)-piperidid, N-[4-Oxy-benzolsulfonyl]-piperidin $C_{11}H_{15}O_3NS = C_6H_{10}N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus 1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-piperidid beim Kochen mit Alkohol (ANSCHÜTZ, MOLINEUS, A. 415, 59). — Krystalle (aus Benzol). F: 132—133°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, fast unlöslich in Äther.

1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-piperidid, N-[4-Acetoxy-benzolsulfonyl]-piperidin $C_{13}H_{17}O_4NS = C_6H_{10}N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 1-Acetoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid bei Einw. von Piperidin in Äther (ANSCHÜTZ, MOLINEUS, A. 415, 58). — Krystalle (aus Benzol). F: 115—116°. — Wird durch kurzes Kochen mit Alkohol unter Bildung von 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-piperidid und Essigester verseift.

[d-Campher]- β -sulfonsäure-piperidid $C_{15}H_{25}O_3NS$, Formel I oder II (S. 82). B. Zur Bildung aus Piperidin und [d-Campher]- β -sulfonsäurechlorid vgl. GRAHAM, Soc.



101, 755. — F: 46—47°. $[\alpha]_D^{20}$: +33,4° (Chloroform; c = 0,6). Rotationsdispersion in Chloroform: GR.

Selenigsäure-monopiperidid, Piperidin-N-seleninsäure $C_6H_{11}O_2NSe = C_6H_{10}N \cdot SeO_2H$. B. Beim Behandeln von Piperidin mit Selenigsäureanhydrid in Benzol unter Kühlung (MARINO, SQUINTANI, R. A. L. [5] 20 II, 667; G. 42 I, 419). — Hygroskopische krystalline Masse. F: 70—71° (unkorr.); unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, Methanol und Aceton (M., Squ.). Ebullioskopisches Verhalten in Methanol und kryoskopisches Verhalten in Wasser: M., TONINELLI, R. A. L. [5] 21 II, 99; G. 43 I, 410. Elektrische Leitfähigkeit in Methanol: M., T. Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoessigester: M., T.

N-Nitroso-piperidin $C_6H_{10}ON_2 = C_6H_{10}N \cdot NO$ (S. 83). B. Aus Piperidin-nitrit beim Erhitzen auf 120—140° (NEOGI, Soc. 99, 1599). — Kp_{20} : 109—110° (BACKER, R. 32, 40). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und einer Lösung in Alkohol: PURVIS, Soc. 103, 2286, 2293. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, Bl. [4] 9, 339. — Zur elektrolytischen Reduktion vgl. B.

N-Nitro-piperidin $C_6H_{10}O_2N_2 = C_6H_{10}N \cdot NO_2$ (S. 84). Kp_{15} : 117°; Kp_{20} : 124—125° (BACKER, R. 31, 154). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in saurer oder alkalischer Lösung N-Amino-piperidin.

Phenylphosphonsäure-anilid-piperidid¹⁾ $C_{17}H_{21}ON_2P = C_6H_{10}N \cdot PO(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus „Phenylloxyposphazobenzol“ (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 429) beim Erhitzen mit Piperidin auf 150° (MICHAELIS, A. 407, 326). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 212°.

Phosphorsäure-dichlorid-piperidid, „Piperidin-N-oxychlorphosphin“ $C_6H_{10}ONCl_2P = C_6H_{10}N \cdot POCl_2$ (S. 87). Liefert beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure Diphenylphosphinsäure (MICHAELIS, WEGNER, B. 48, 317). Beim Erhitzen mit Anilin-hydrochlorid in Xylol auf 180° erhält man dimeres Phosphorsäure-piperidid-anil (S. 25) (M., A. 407, 312).

¹⁾ Zur Bezeichnung „Phosphonsäure“ vgl. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 425 Anm.

Dimeres Phosphorsäure - piperidid - anil, „Oxyphosphazobenzolpiperidid“

$C_{22}H_{30}O_2N_4P_2 = C_6H_5N \cdot PO < \begin{smallmatrix} N(C_6H_5) \\ N(C_6H_5) \end{smallmatrix} > PO \cdot NC_6H_5$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt (MICHAELIS, A. 407, 312). — B. Aus dimerem Phosphorsäure-chlorid-anil (Ergw. Bd. XII, S. 296) beim Erhitzen mit 2 Mol Piperidin-hydrochlorid und etwas Xylol erst auf 120°, dann auf 180° (M., A. 407, 311). Aus „Piperidin-N-oxychlorphosphin“ (S. 24) beim Erhitzen mit Anilin-hydrochlorid in Xylol erst auf 120°, dann auf 180° (M.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 223°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Phosphorsäure-di-o-toluidid-piperidid $C_{19}H_{26}ON_3P = C_6H_5N \cdot PO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ (S. 87). Liefert beim Erhitzen dimeres Phosphorsäure-piperidid-o-tolyimid (s. u.) (MICHAELIS, A. 407, 315).

Dimeres Phosphorsäure - piperidid - o - tolyimid, „Oxyphosphazo - o - toluol-piperidid“ $C_{24}H_{34}O_2N_4P_2 = C_6H_5N \cdot PO < \begin{smallmatrix} N(C_6H_4 \cdot CH_3) \\ N(C_6H_4 \cdot CH_3) \end{smallmatrix} > PO \cdot NC_6H_5$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt (MICHAELIS, A. 407, 315). — B. Aus „Piperidin-N-oxychlorphosphin“ (S. 24) beim Erhitzen mit salzsaurem o-Toluidin erst auf 100°, dann allmählich auf 180° (M.). Aus Phosphorsäure-di-o-toluidid-piperidid (s. o.) beim Erhitzen (M.). — Oktaeder (aus Alkohol). F: 195°. Löslich in Alkohol und Eisessig, sonst unlöslich.

Dimeres Phosphorsäure - piperidid - p - tolyimid, „Oxyphosphazo - p - toluol-piperidid“ $C_{24}H_{34}O_2N_4P_2 = C_6H_5N \cdot PO < \begin{smallmatrix} N(C_6H_4 \cdot CH_3) \\ N(C_6H_4 \cdot CH_3) \end{smallmatrix} > PO \cdot NC_6H_5$. B. Aus „Piperidin-N-oxychlorphosphin“ (S. 24) beim Erhitzen mit salzsaurem p-Toluidin erst auf 100°, dann allmählich auf 180° (MICHAELIS, A. 407, 315). — Krystalschuppen (aus Alkohol). F: 294°. Löslich in Alkohol und Eisessig, sonst unlöslich.

N - Amino - piperidin, N.N - Pentamethylen - hydrazin („Piperylhydrazin“) $C_8H_{12}N_2 = C_6H_{10}N \cdot NH_2$ (S. 89). B. Beim Behandeln von Piperidin mit Chloramin-Lösung in der Kälte (FORSTER, Soc. 107, 267). Zur Bildung aus N-Nitroso-piperidin durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung vgl. BACKER, R. 32, 40. Zur Bildung aus N-Nitro-piperidin durch Einw. von Zink in essigsaurer Lösung vgl. B., R. 31, 155. Durch elektrolytische Reduktion von N-Nitro-piperidin in Natriumacetat-Lösung an einer Nickel-Kathode oder in schwefelsaurer Lösung an einer verzinneten Kupfer-Kathode (B., R. 31, 155). — Wird durch Mercurioxyd in alkal. Lösung in der Kälte quantitativ zu N.N'-Azopiperidin oxydiert; in geringerer Ausbeute entsteht N.N'-Azopiperidin bei der elektrolytischen Oxydation in verd. Natronlauge an einer Platin-Anode (B., R. 31, 156).

N - Methylenamino - piperidin, N.N - Pentamethylen - N' - methylen - hydrazin $C_8H_{12}N_2 = C_6H_{10}N \cdot N : CH_2$. B. Aus N-Amino-piperidin beim Erhitzen mit Formaldehyd in alkoholisch-essigsaurer Lösung (WEINHAGEN, Soc. 113, 586). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78—79°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol und heißem Petroläther, unlöslich in Wasser.

N - Benzalamino - piperidin, N.N - Pentamethylen - N' - benzal - hydrazin $C_{11}H_{16}N_2 = C_6H_{10}N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ (S. 89). F: 68° (FORSTER, Soc. 107, 267), 68—69° (WEINHAGEN, Soc. 113, 586).

N - Salicylalamino - piperidin, N.N - Pentamethylen - N' - salicylal - hydrazin $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_{10}N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus N-Amino-piperidin und Salicylaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Essigsäure (WEINHAGEN, Soc. 113, 585). — Krystalle (aus Alkohol). F: 71—72°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N - [4 - Oxy - benzalamino] - piperidin, N.N - Pentamethylen - N' - [4 - oxy - benzal] - hydrazin $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_{10}N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (WEINHAGEN, Soc. 113, 586). — Krystalle (aus Alkohol). F: 161°. Löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol.

N - Anisalamino - piperidin, N.N - Pentamethylen - N' - anisal - hydrazin $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_{10}N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus Anisaldehyd und N-Amino-piperidin in 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (WEINHAGEN, Soc. 113, 586). — Krystalle (aus Alkohol). F: 54°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Petroläther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N - [4 - Amino - α - methyl - benzalamino] - piperidin, N.N - Pentamethylen - N' - [4 - amino - α - methyl - benzal] - hydrazin $C_{13}H_{18}N_2 = C_6H_{10}N \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. B. Aus N-Amino-piperidin beim Erwärmen mit 4-Amino-acetophenon in alkoholisch-essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (WEINHAGEN, Soc. 113, 587). — Prismen mit 1 H₂O (aus Alkohol).

F: 108°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Wird durch heiße verdünnte Salzsäure leicht hydrolysiert.

N.N'-Piperonylidenamino-piperidin, N.N'-Pentamethylen-N'-piperonylidenhydrazin $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_{10}N:N:CH \cdot C_6H_5 < \underset{O}{\underset{O}{\text{C}}} > CH_2$. B. Aus N-Amino-piperidin und Piperonal in alkoholisch-essigsaurer Lösung (WEINHAGEN, *Soc.* 113, 585). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65—67°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

1.1;4.4-Bis-pentamethylen-tetrazen-(2), Dipiperidinoditiimid, N.N'-Azopiperidin („Dipiperyltetrazon“) $C_{10}H_{20}N_4 = C_6H_{10}N:N:N:NC_5H_9$ (S. 91). B. Zur Bildung aus N-Amino-piperidin durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in alkal. Lösung vgl. BACKER, *R.* 31, 157. Aus N-Amino-piperidin durch elektrolytische Oxydation in verd. Natronlauge an einer Platin-Anode (B.). — Liefert beim Erhitzen Piperidin und 1.2.3.4-Tetrahydropyridin(?) (WIELAND, FRESSEL, *A.* 392, 143). Bei Einw. von Methyljodid in Äther entsteht N.N-Dimethyl-piperidiniumjodid neben einem braunen, amorphen, jodhaltigen Produkt (W., Fr.).

Substitutionsprodukte des Piperidins.

4-Brom-piperidin $C_6H_{10}NBr = \begin{array}{c} H_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C - NH - CH_2 \end{array}$. B. Das Hydrobromid entsteht aus

4-Oxy-piperidin beim Erhitzen mit 66%iger Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 150° (KOENIGS, NEUMANN, *B.* 48, 961). — Spaltet in alkal. Lösung Bromwasserstoff ab. — $C_6H_{10}NBr + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 188—189°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{10}NBr + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 192—193°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{10}NBr + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Prismen. F: 171—172°. Mäßig löslich in Wasser. — $2C_6H_{10}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 213—214°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

4-Jod-piperidin $C_6H_{10}NI = \begin{array}{c} H_2C \cdot CHI \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C - NH \cdot CH_2 \end{array}$. B. Das Hydrojodid entsteht aus 4-Oxy-

piperidin durch Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Rohr auf 150° (KOENIGS, NEUMANN, *B.* 48, 963). — Fest. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Wasser. — Zersetzt sich bei der Destillation. Spaltet in alkal. Lösung Jodwasserstoff ab. — $C_6H_{10}NI + HCl$. Nadeln. F: 175—178°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{10}NI + HI$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 170—172°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{10}NI + HCl + AuCl_3$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 147° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_6H_{10}NI + 2HCl + PtCl_4$. Ockergelbe Nadeln. F: 187° (Zers.). Mäßig löslich in Wasser.

2. α -Methyl-tetramethylenimin, 2-Methyl-pyrrolidin, α -Methyl-pyrrolidin $C_6H_{11}N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C - NH \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$ (S. 92). B. Beim Erwärmen von δ -Chlor-n-amylamin mit Alkalilauge (v. BRAUN, *B.* 43, 2870). — Kp_{760} : 100°. — $C_6H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Erweicht bei 175°, F: 184°. — $2C_6H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 181° und 192° unter Zersetzung.

1.2-Dimethyl-pyrrolidin $C_8H_{13}N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$ (S. 92). B. Aus 2-Methyl-amino-pentan durch Schütteln mit Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung und nachfolgendes Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 125° (LÖFFLER, *B.* 43, 2046). — Kp_{760} : 96°. — $C_8H_{13}N + HCl + AuCl_3$. F: 215°. — $2C_8H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 223° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 233,5°.

1.2-Dimethyl-1-äthyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_8H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$. B. Das Jodid entsteht aus 1.2-Dimethyl-pyrrolidin und Äthyljodid (LÖFFLER, *B.* 43, 2046). — $2C_8H_{15}N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. F: 249° (Zers.).

3. β -Methyl-tetramethylenimin, 3-Methyl-pyrrolidin, β -Methyl-pyrrolidin $C_6H_{11}N = \begin{array}{c} H_2C - CH \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C - NH \cdot CH_2 \end{array}$

1.3-Dimethyl-pyrrolidin $C_6H_{13}N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Aus Methylisoamylamin durch Schütteln mit Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung und nachfolgendes Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 125° (LÖFFLER, *B.* 43, 2044). — Riecht piperidinartig. Kp: 96—97°. D₄²⁰: 0,792. — $C_6H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 137°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle. F: 200—201°. — $2C_6H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Granatrote Krystalle (aus Wasser). F: 58—59°. — Pikrat. Tritt in zwei Formen auf: Blättchen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 181—182°, die beim Aufbewahren in Alkohol in Körner vom Schmelzpunkt 110—115° übergehen.

1.3-Dimethyl-1-äthyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_8H_{19}ON = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1.3-Dimethyl-pyrrolidin und Äthyljodid in absol. Äther (LÖFFLER, *B.* 43, 2045). — $C_8H_{19}N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 200—201°. — $2C_8H_{19}N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 243—244° (Zers.).

4. α,β -Dimethyl-trimethylenimin $C_8H_{17}N = \begin{array}{c} CH(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C \text{---} CH \cdot CH_3 \\ | \\ N(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Aus 3-Amino-2-methyl-butanol-(1) durch Erhitzen mit Salzsäure und Einw. von Alkali auf das Reaktionsprodukt (BAYER & Co., D. R. P. 247144; *C.* 1912 II, 159; *Frdl.* 10, 1016). — Ammoniakalisch riechendes Öl. Kp: 88°. Löslich in Wasser. — Raucht an der Luft. Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge das Jodid des N.N. α,β -Tetramethyl-trimethylen-ammoniumhydroxyds (Hauptprodukt; s. u.) und das Jodmethylat des 3-Dimethylamino-2-methyl-butens-(1) (Ergw. Bd. III/IV, S. 397).

N.N. α,β -Tetramethyl-trimethylen-ammoniumhydroxyd $C_7H_{17}ON = \begin{array}{c} CH(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C \text{---} CH \cdot CH_3 \\ | \\ N(CH_3)_2(OH) \end{array}$. *B.* Das Chlorid entsteht aus α,β -Dimethyl-trimethylenimin beim Behandeln mit Methylchlorid und Alkali (BAYER & Co., D. R. P. 247144; *C.* 1912 II, 159; *Frdl.* 10, 1018). Das Bromid erhält man beim Erhitzen des Hydrobromids des 3-Brom-1-dimethylamino-2-methyl-butans mit Soda-Lösung, neben 1-Dimethylamino-2-methyl-buten-(3) (B. & Co.). Das Jodid bildet sich als Hauptprodukt bei der Einw. von Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf α,β -Dimethyl-trimethylenimin (B. & Co.). — Chlorid. Zerfließliche Krystalle. — Jodid. Prismen (aus Alkohol). F: 191° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Behandeln mit Silberoxyd und nachfolgenden Destillieren oder beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in 3-Dimethylamino-2-methyl-buten-(1) über.

5. Stammkerne $C_6H_{13}N$.

1. **Hexamethylenimin** $C_6H_{13}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \\ | \\ NH \end{array}$.

Pentamethylen-hexamethylen-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{23}ON = C_6H_{13}N(C_5H_{10}) \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{23}N \cdot I$. Konstitution nach MÜLLER, RÖLZ, *B.* 61 [1928], 571. *B.* Aus 1.6-Dijod-hexan und Piperidin in siedendem Alkohol (v. BRAUN, *B.* 43, 2861).

N-Benzoyl-hexamethylenimin $C_{15}H_{17}ON = C_6H_{13}N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hexamethylenimin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, *B.* 43, 2856). — F: 36° (korr.) (MÜLLER, SAUERWALD, *M.* 48 [1927], 732). Kp₁₅: 190—190,5° (M., S.). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und nachfolgenden Destillieren 1.6-Dichlor-hexan (v. BR.).

2. **α -Methyl-pentamethylenimin, 2-Methyl-piperidin, α -Methyl-piperidin, α -Pipicolin** $C_6H_{13}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$.

Inaktives α -Pipicolin, dl- α -Pipicolin $C_6H_{13}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$ (*S.* 95). *B.*

Bei der Reduktion von α -Picolin mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 25° (SKITA, BRUNNER, *B.* 49, 1601).

Thermische Analyse des Systems d-Pipicolin + l-Pipicolin (additionelle Verbindung, dl-Pipicolin, vom Schmelzpunkt —4,9°, Eutektika bei —6,7° und 64° d-Pipicolin bzw. l-Pipicolin): LADENBURG, SOBECKI, *B.* 43, 2374; L., *C. r.* 151, 284.

Dampfdruck zwischen —8,7° (2,5 mm) und +13,5° (10,4 mm) (L., *B.* 44, 679; der Dampfdruck wird durch Zusatz von d-Pipicolin nicht merklich verändert (L.). n_D^{25} : 1,4594; Zusatz von d-Pipicolin ändert den Brechungsindex nicht merklich (L.).

N.N-Dimethyl-dl- α -pipecoliniumhydroxyd $C_9H_{19}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N(CH_3)_2 \cdot OH$ (S. 96). Die von v. BRAUN (B. 43, 2858, 2861) als N.N-Dimethyl-dl- α -pipecoliniumjodid und N.N-Dimethyl-dl- α -pipecoliniumchloroplatinat beschriebenen Verbindungen sind von MÜLLER, RÖLZ (B. 61 [1928], 570) als Dimethyl-hexamethylen-ammoniumjodid und Dimethyl-hexamethylen-ammoniumchloroplatinat (*Hptw.*, S. 94) erkannt worden.

N-Phenyl-dl- α -pipecolin $C_{13}H_{17}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot C_6H_5$ (S. 97). B. Aus 1.5-Dibrom-hexan und Anilin in siedendem Alkohol (v. BRAUN, SOBECKI, B. 44, 1045). — $K_{P_{10}}$: 143°. — Pikrat $C_{13}H_{17}N + C_6H_5O_7N_3$. F: 162°.

N-Methyl-N-phenyl-dl- α -pipecoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N(CH_3) \cdot (C_6H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}N \cdot I$. B. Aus N-Phenyl-dl- α -pipecolin und Methyljodid (v. BRAUN, SOBECKI, B. 44, 1045). Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 145°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

N-Benzyl-dl- α -pipecolin $C_{13}H_{19}N = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (S. 97). B. Aus 1.5-Dibrom-hexan und Benzylamin in siedendem Alkohol (v. BRAUN, SOBECKI, B. 44, 1044). — $K_{P_{10}}$: 127°. n_D^{20} : 1,5214.

N.N-Pentamethylen-dl- α -pipecoliniumhydroxyd $C_{11}H_{23}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N(C_2H_5)_2 \cdot OH$ ¹⁾. B. Das Jodid entsteht aus dl- α -Pipecolin und 1.5-Dijod-pentan in Äther (v. BRAUN, B. 43, 2862).

N-Benzoyl-dl- α -pipecolin $C_{13}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot CO \cdot C_6H_5$ (S. 97). F: 44°; $K_{P_{10}}$: 180–182° (v. BRAUN, SOBECKI, B. 44, 1042). — Gibt beim Destillieren mit Phosphorpentachlorid 1.5-Dichlor-hexan und Benzonitril, mit Phosphorpentabromid 1.5-Dibrom-hexan, Benzonitril und andere Produkte.

3. α -Äthyl-tetramethylenimin, 2-Äthyl-pyrrolidin, α -Äthyl-pyrrolidin

$$C_6H_{13}N = \begin{array}{c} H_2C - CH_3 \\ | \\ H_2C - NH - CH - C_2H_5 \end{array}$$

1-Methyl-2-äthyl-pyrrolidin $C_7H_{15}N = \begin{array}{c} H_2C - CH_3 \\ | \\ H_2C - N(CH_3) - CH - C_2H_5 \end{array}$. B. Aus 3-Methyl-amino-hexan durch Schütteln mit Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung und nachfolgendes Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 125° (LÖFFLER, B. 43, 2047). — $K_{P_{10}}$: 122° bis 123°. D_4^{25} : 0,8124. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 112°. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 210–211°. — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 170°.

1-Methyl-1.2-diäthyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_8H_{21}ON = \begin{array}{c} H_2C - CH_3 \\ | \\ H_2C - N(CH_3)(C_2H_5)(OH) - CH - C_2H_5 \end{array}$. — $2C_8H_{21}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Beginnt bei 243° sich zu zer-setzen, F: ca. 250° (LÖFFLER, B. 43, 2048).

4. α,α' -Dimethyl-tetramethylenimin, 2.5-Dimethyl-pyrrolidin, α,α' -Dimethyl-pyrrolidin $C_8H_{15}N = \begin{array}{c} H_2C - CH_3 \\ | \\ CH_3 - HC - NH - CH - CH_3 \end{array}$ (S. 102). B. Kinetik der Bildung aus 5-Chlor-2-amino-hexan in Natronlauge bei 0° und 25°: FREUNDLICH, RICHARDS, Ph. Ch. 79, 695.

6. Stammkerne $C_7H_{15}N$.

1. α -Äthyl-pentamethylenimin, 2-Äthyl-piperidin, α -Äthyl-piperidin

$$C_7H_{15}N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 - CH_2 \\ | \\ H_2C - NH - CH - C_2H_5 \end{array}$$

a) Linksdrehendes 2-Äthyl-piperidin $C_7H_{15}N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 - CH_2 \\ | \\ H_2C - NH - CH - C_2H_5 \end{array}$ (S. 104).

B. Man scheidet aus inakt. 2-Äthyl-piperidin durch Einw. von d-Weinsäure das d-Tartrat des reechtdrehenden 2-Äthyl-piperidins ab, setzt aus dem in der Mutterlauge enthaltenen Salz die Base in Freiheit und behandelt sie mit [d-Campher]- β -sulfonsäure (LADENBURG, SOBECKI, B. 43, 2378). — D^{25} : 0,8451. $[\alpha]_D^{25}$: –21,3°.

¹⁾ Wurde erst nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1920] von MÜLLER, RÖLZ, B. 61, 571, 574 rein erhalten; das von v. BR. bei der Einw. von 1.6-Dijod-hexan auf Piperidin erhaltene, als Jodid des N.N-Pentamethylen-dl- α -pipecoliniumhydroxyds formulierte Produkt ist von M., R. als Jodid des Pentamethylen-hexamethylen-ammoniumhydroxyds erkannt worden.

b) Inaktives 2-Äthyl-piperidin $C_7H_{15}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot C_2H_5 \end{array}$ (S. 104). Kp: 141,5° bis 142,5° (LADENBURG, SOBECKI, B. 43, 2378). 100 Tle. wäbr. Lösung von 25° enthalten 5,1 Tle. Base; durch Zusatz von linksdrehendem 2-Äthyl-piperidin wird die Löslichkeit nicht geändert. Läßt sich mit 2-Nitro-phenol als Indicator titrieren.

2. β -Äthyl-pentamethylenimin, 3-Äthyl-piperidin, β -Äthyl-piperidin $C_7H_{15}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_2H_5 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{array}$

1.3-Diäthyl-piperidin $C_9H_{19}N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 - CH \cdot C_2H_5 \\ | \\ H_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \end{array}$ (S. 107). B. Aus 1-Äthyl-3-vinyl-piperidin (HPTW., S. 140) durch Reduktion mit Zinn und heißer Salzsäure (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 123). — Piperidinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp₇₆₀: 177—185°. Schwer löslich in Wasser. — $C_9H_{19}N + HCl$. Prismen. F: 186—188°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. α, β -Dimethyl-pentamethylenimin, 2.3-Dimethyl-piperidin, α, β -Dimethyl-piperidin, α, β -Lupetidin $C_7H_{15}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 2.3-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 137). — Nach Piperidin riechende Flüssigkeit. Kp₇₆₀: 138—140°. Mäßig löslich in Wasser. Nimmt aus der Luft Kohlendioxyd auf und wird dabei fest. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus Wasser). Erweicht bei 105°, F: 130—135°. — $C_7H_{15}N + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 211—212°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — $C_7H_{15}N + HCl + SnCl_4$. Prismen oder Tafelchen. F: 115—116°. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. — Pikrat $C_7H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol oder Wasser). F: 147—148°.

1-Benzoyl-2.3-dimethyl-piperidin $C_{14}H_{19}ON = (CH_3)_2C_2H_5N \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 2.3-Dimethyl-piperidin und Benzoylchlorid in Kalilauge (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 138). — Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum in Wasser.

4. α, γ -Dimethyl-pentamethylenimin, 2.4-Dimethyl-piperidin, α, γ -Dimethyl-piperidin, α, γ -Lupetidin $C_7H_{15}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C - NH - CH \cdot CH_3 \end{array}$. Inaktives α, γ -Lupetidin (S. 108). B. Gemische der beiden inaktiven Formen entstehen bei der Reduktion von α, γ -Lutidin mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung in Gegenwart von kolloidalem Platin (SKITA, BRUNNER, B. 49, 1601) oder aus δ -Oxo- β -methyl-n-capronsäurenitril durch Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol (WOHL, MAAß, B. 43, 3287). — Kp: 140—142° (SK., B.), 136—138° (W., M.). — $C_7H_{15}N + HCl$. F: 237° (korr.) (SK., B.). — Oxalat $C_7H_{15}N + C_2H_4O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 130°, F: 134° (W., M.).

5. β, β -Dimethyl-pentamethylenimin, 3.3-Dimethyl-piperidin, β, β -Dimethyl-piperidin $C_7H_{15}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{array}$. B. Aus α, α -Dimethyl-glutarsäureimid (HPTW. Bd. XXI, S. 390) durch Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol (DUNLOP, Soc. 107, 1712). — Nach Piperidin riechende Flüssigkeit. Kp: 137°. — $C_7H_{15}N + HI$. Etwas zerfließliche Krystalle. F: 200°. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 182°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Benzoyl-3.3-dimethyl-piperidin $C_{14}H_{19}ON = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 - C(CH_3)_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \end{array}$. B. Aus 3.3-Dimethyl-piperidin und Benzoylchlorid in alk. Lösung (DUNLOP, Soc. 107, 1712). — Nadeln. F: 68—69°. Kp₁₅: 204°.

6. γ, γ -Dimethyl-pentamethylenimin, 4.4-Dimethyl-piperidin, γ, γ -Dimethyl-piperidin $C_7H_{15}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C - NH - CH_2 \end{array}$. B. Aus β, β -Dimethyl-glutarsäureimid durch Reduktion mit Natrium und Alkohol bei 100° (KOMPPA, C. 1912 I, 1472). — Riecht stark nach Piperidin. Kp: 145—146°. Mischbar mit Wasser. — $C_7H_{15}N + HCl$. Nadeln. Sintert bei 213° unter Zersetzung, F: 220—221°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbliche Blättchen. Sintert bei 150°, F: 168°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser.

4.4-Dimethyl-piperidin-thiocarbonsäure-(1)-anilid $C_{14}H_{20}N_2S$ =
 $H_2C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (KOMPPA, C. 1912 I, 1472).
 $H_2C \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$.

7. α -Propyl-tetramethylenimin, 2-Propyl-pyrrolidin, α -Propyl-pyrrolidin $C_7H_{15}N$ = $H_2C-CH_2-CH_2-CH_2 \cdot C_3H_7$ (S. 109). B. Aus 2-[β -Oxy-propyl]-pyrrol durch Reduktion mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Palladiummohr (Hess B. 46, 4110). — Riecht nach Piperidin. Kp₇₆₅: 145—150°.

1-Methyl-2-propyl-pyrrolidin $C_8H_{17}N$ = $H_2C-CH_2-CH_2-CH_2 \cdot C_3H_7$. B. Aus 4-Methylamino-heptan durch Schütteln mit Natriumhypobromit-Lösung unter Kühlung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf 125° (LÖFFLER, B. 43, 2039). — Kp₇₆₅: 146—147°. D₄¹⁵: 0,815. — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 76°. — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. F: 145—146°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.

1-Methyl-1-äthyl-2-propyl-pyrrolidiniumhydroxyd $C_{10}H_{23}ON$ = $H_2C-CH_2-CH_2-CH_2 \cdot C_3H_7$. B. Das Jodid entsteht aus 1-Methyl-2-propyl-pyrrolidin und Äthyljodid in Äther (LÖFFLER, B. 43, 2040). — $2C_{10}H_{23}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. F: 226—227°.

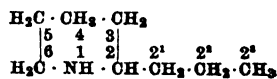
8. β -Propyl-tetramethylenimin, 3-Propyl-pyrrolidin, β -Propyl-pyrrolidin $C_7H_{15}N$ = $H_2C-CH_2-CH_2 \cdot C_3H_7$. B. Durch Erhitzen von 1.3¹-Dibrom-3-methyl-hexan mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° (LONGINOW, ZK. 46, 1094; C. 1915 I, 982). — Nach Piperidin riechendes Öl. Kp₇₆₅: 158—160°. D₄¹⁵: 0,8450. n_D²⁰: 1,4469. Raucht an der Luft. Zieht aus der Luft Wasser und Kohlendioxyd an.

7. Stammkerne $C_8H_{17}N$.

1. α -Methyl-heptamethylenimin $C_8H_{17}N$ = $H_2C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH \cdot CH_3$. B. In geringer Menge durch Reduktion von Methyl-[ζ -amino-n-hexyl]-keton mit Natrium und Alkohol (GABRIEL, B. 43, 359). — Öl. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — $C_8H_{17}N + HCl$. Nadeln (aus Aceton). Beginnt bei ca. 138° zu sintern, F: 156—157°. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 67—68°. — Chloroplatinat. Orangerote Blätter (aus Wasser). F: 153—155°. — Pikrat. F: ca. 152—153°.

N-Benzolsulfonyl- α -methyl-heptamethylenimin $C_{14}H_{21}O_2NS$ = $H_2C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH \cdot CH_3$. Würfelähnliche Krystalle (aus Alkohol). F: 114—115° (GABRIEL, B. 43, 360).

2. α -Propyl-pentamethylenimin, 2-Propyl-piperidin, α -Propyl-piperidin, Coniin $C_8H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. Bezifferung der von „Coniin“ abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema.



a) **Rechtsdrehendes Coniin, d-Coniin** $C_8H_{17}N$ = $C_8H_5 \cdot CH_2 \cdot C_3H_5NH$ (S. 110). Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Coniin-Dampf, von flüssigem Coniin und von Coniin in alkoh. Lösung: PURVIS, Soc. 97, 1037, 1039. Elektrische Leitfähigkeit von Coniin und von d-camphocarbonsaurem Coniin in Acetophenon: CREIGHTON, Ph. Ch. 81, 567. Konduktometrische Titration: GOUBAU, C. 1914 II, 172. Einfluß auf das Potential der Wasserstoff-Elektrode: MAZZUCHELLI, R. A. L. [5] 24 I, 141. Elektrolytische Dissoziationskonstante in Wasser bei 18°: v. WEISSE, MEYER-LÉVY, J. Chim. phys. 14, 275. — Beschleunigt die Abspaltung von Kohlendioxyd aus rechtsdrehender 3-Brom-campher-carbonsäure-(3) in Acetophenon bei 40° (CREIGHTON, Ph. Ch. 81, 552, 555). — Über die Produkte, die bei der Belichtung eines Gemisches von Coniin mit Benzophenon entstehen, vgl. PATERNO, G. 44 II, 99. Coniin liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Methyljodid und Silbernitrit eine Verbindung $C_8H_{20}O_2N_2$ (?) [rotgelbes Öl, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther] (NEOGI, Soc. 101, 1610). — Einfluß von Coniin auf das Wachstum von

bis 3043]

Schimmelpilzen und Hefen: EHRLICH, *Bio. Z.* 79, 157. Einw. auf die Samenkeimung: SIGMUND, *Bio. Z.* 82, 301. Zur physiologischen Wirkung vgl. BRISSEMORET, JOANIN, *C. r.* 151, 1151; TSCHEERNORUTZKY, *Bio. Z.* 46, 118. — Coniin gibt mit 4.8-Dinitro-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 95) eine charakteristische Fällung (ROSENTHALER, GÖRNER, *Fr.* 49, 348). Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* 17, 275. — $C_8H_{17}N + HCl$. Zur Oberflächenspannung wäßr. Lösungen vgl. TSCHE., *Bio. Z.* 46, 118. — $C_8H_{17}N + HNO_2$. Zerfließliche Krystalle (NEOGI, *Soc.* 101, 1608). F: 84—86°. Sublimiert im Vakuum zwischen 55° und 110°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. Geht beim Erhitzen auf 100—120° in N-Nitroso-d-coniin über. — $C_8H_{17}N + Hg(NO_2)_2$ (RAY, *Soc.* 111, 507). — $4C_8H_{17}N + SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O + 3H_2O$. Amorph. Löslich in Wasser (JAVILLIER, *C.* 1910 II, 885). — Saures Salz der d.-Weinsäure $C_8H_{17}N + C_6H_8O_6 + 2H_2O$. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* 81, 413.

N-Methyl-d-coniin $C_9H_{19}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_9N \cdot CH_3$ (*S.* 113). *B.* Durch Erhitzen von salzsäurem d-Coniin mit Formaldehyd-Lösung und Ameisensäure im Rohr auf 150—160° (HESS, EICHEL, *B.* 50, 1401; H., WELTZIEN, *B.* 53, 128 Anm.). — $C_9H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 196—197° (H., Er.; H., W.). $[\alpha]_{D}^{25}$: ca. +29° (Wasser; c = 10) (H., W.).

N,N'-Äthylen-di-d-coniin $C_{18}H_{36}N_2 = [C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_9N \cdot CH_2]_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4 Mol d-Coniin mit 1 Mol Äthylenbromid und nachfolgendes Behandeln mit Alkalilauge (WEDEKIND, NEY, *B.* 46, 1897). — Kp_{19} : 200—203°. $[\alpha]_D$: +81,1° (Methanol; c = 1,8).

N-Benzyl-N-[\beta-d-coniino-äthyl]-d-coniiniumhydroxyd $C_{25}H_{44}ON_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_9N(CH_2 \cdot C_6H_5)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_6H_9 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus N,N'-Äthylen-di-d-coniin bei der Einw. von Benzyljodid bei Zimmertemperatur (WEDEKIND, NEY, *B.* 46, 1898). — Jodid $C_{25}H_{44}N_2 \cdot I$. Zersetzt sich bei 178°.

Äthylen-bis-[N-benzyl-d-coniiniumhydroxyd] $C_{32}H_{52}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_9N(CH_2 \cdot C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (HO)(C_6H_5 \cdot CH_2)NC_6H_9 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. — Dijodid $C_{32}H_{50}N_2 \cdot I_2$. *B.* Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen bei der Einw. von überschüssigem Benzyljodid auf N,N'-Äthylen-di-d-coniin in der Wärme; man trennt die Isomeren durch Behandeln mit einem Gemisch von Alkohol und Aceton, in dem nur das α -Dijodid löslich ist (WEDEKIND, NEY, *B.* 46, 1898).

α -Dijodid. Prismen (aus Alkohol + Aceton). Zersetzt sich bei 130—131°. $[\alpha]_D$: +40,4° (Methanol; c = 1).

β -Dijodid. Würfel (aus Methanol). Zersetzt sich bei 214°. $[\alpha]_D$: +15,4° (Methanol; c = 0,4).

N,N'-Trimethylen-di-d-coniin $C_{18}H_{36}N_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_6H_9 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von d-Coniin mit Trimethylenbromid auf 100° und nachfolgendes Behandeln mit Alkalilauge (WEDEKIND, NEY, *B.* 46, 1899). — Kp_{17} : 200—201°.

Trimethylen-bis-[N-allyl-d-coniiniumhydroxyd] $C_{22}H_{40}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_9N(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (HO)(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)NC_6H_9 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Dijodid entsteht aus N,N'-Trimethylen-di-d-coniin bei der Einw. von Allyljodid (WEDEKIND, NEY, *B.* 46, 1899). — Dijodid. Sehr zersetzlich. — $C_{22}H_{38}N_2Cl_2 + PtCl_4$. F: 156° (H., Er.).

N-Nitroso-d-coniin $C_8H_{16}ON_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_9N \cdot NO$ (*S.* 117). *B.* Beim Erhitzen von d-Coniin-nitrit auf 100—120° (NEOGI, *Soc.* 101, 1608). — Kp : 150—155°.

b) **Inaktives Contin, dl-Coniin** $C_8H_{17}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_9NH$ (*S.* 119). *B.* Durch Reduktion von 2-[α -Oxy-propyl]-pyridin mit Natrium und siedendem Alkohol (LAUTENSCHLAGER, ONSAGER, *B.* 51, 604). Beim Erhitzen des Hydrazons des Pelletierins (Syst. No. 3179) mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 150—170° (HESS, EICHEL, *B.* 50, 1197, 2118). — Kp_{74} : 166—167° (H., Er.). — $C_8H_{17}N + HCl$. F: 215—216° (H., Er.). — $2C_8H_{17}N + 2HI + CdI_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 121—122° (H., Er.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 156° (H., Er.).

N-Methyl dl-coniin $C_9H_{19}N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_9N \cdot CH_3$. Zum Vorkommen im Schierling vgl. v. BRAUN, *B.* 38, 3111; 50, 1477; HESS, EICHEL, *B.* 50, 1397. — *B.* Beim Erhitzen von salzsäurem dl-Coniin mit Formaldehyd-Lösung und Ameisensäure im Rohr auf 125—130° (HESS, EICHEL, *B.* 50, 1402). Aus dem Hydraton des Methylisopelletierins (Syst. No. 3179) durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 150—170° (H., Er., *B.* 50, 1396). Beim Erhitzen des Hydrazons des inaktiven 1-Methyl-2-propionyl-piperidins mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 160—170° (H., *B.* 52, 1629). — Nach Coniin riechendes Öl. Kp_{74} : 174° (H., Er.). — $C_9H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Aceton oder Essigester). F: 165—166° (H., Er.). — $C_9H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Tafeln. F: 91° (H., Er.; vgl. v. B., *B.* 38, 3112). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol (H.). — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 194° (Zers.) (H., Er.; vgl. v. B., *B.* 38, 3111), 194—195° (H.). — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110,5° (H., Er.; vgl. v. B., *B.* 38, 3111). Schwer löslich in kaltem Wasser (H., Er.).

3. α -Methyl- β -äthyl-pentamethylenimin, 2-Methyl-3-äthyl-piperidin,
 α -Methyl- β -äthyl-piperidin $C_8H_{17}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_2H_5 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$

1,2-Dimethyl-3-äthyl-piperidin $C_9H_{19}N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 - CH \cdot C_2H_5 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 121). Kp_{718} : 181–185° (korr.) (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 111).

4. α -Methyl- α' -äthyl-pentamethylenimin, 2-Methyl-6-äthyl-piperidin,
 α -Methyl- α' -äthyl-piperidin $C_8H_{17}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ C_2H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$

2-Methyl-6-[β -jod-äthyl]-piperidin $C_8H_{16}NI = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2I \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von 2-Methyl-6-[β -oxy-äthyl]-piperidin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 135° (LÖFFLER, REMMLER, B. 43, 2052). — Hydrojodid. Nadeln (aus Wasser). F: 192–193°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser. Bräunt sich an der Luft. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge 8-Methyl-conidin (S. 35).

5. α,γ,α' -Trimethyl-pentamethylenimin, 2,4,6-Trimethyl-piperidin,
 α,γ,α' -Trimethyl-piperidin $C_8H_{17}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC - NH - CH \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 126). B. Bei der Reduktion von 2,4,6-Trimethyl-pyridin mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung in Gegenwart von kolloidalem Platin bei 45° (SKITA, BRUNNER, B. 49, 1601; SK., Priv.-Mitt.). — Kp: 151–153°. — Salze: SK., B.

6. α -Butyl-tetra-methylenimin, 2-Butyl-pyrrolidin, α -Butyl-pyrrolidin
 $C_8H_{17}N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_9 \end{array}$

Präparat von Hess (vgl. hier S. 126 Anm.). B. Durch Reduktion von 2-[α -Oxy-butyl]-pyrrolidin mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) und rotem Phosphor im Rohr bei 125° bis 135° (Hess, B. 52, 1638). Beim Erhitzen des Hydrazons des 2-[β -Oxo-butyl]-pyrrolidins mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 150–170° (H., B. 52, 1633). — Nach Coniin riechendes Öl. Kp_{755} : 154–156°. Flüchtig mit Wasserdampf. Mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. In warmem Wasser noch schwerer löslich als in kaltem. — $C_8H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Flocken. Beginnt bei 125° zu sintern; F: 145°. — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 178° (Zers.).

1-Methyl-2-butyl-pyrrolidin $C_9H_{19}N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_9 \end{array}$. B. Durch Erhitzen von 2-Butyl-pyrrolidin mit Formaldehyd-Lösung und Ameisensäure im Rohr auf 115–130° (Hess, B. 52, 1640). — Kp_{754} : 155–160° (?). Leicht flüchtig mit Ätherdampf. — $C_9H_{19}N + HCl + AuCl_3$. Gelb. Sintert von 180° an, F: 190°. — $2C_9H_{19}N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 215° (Zers.).

7. α,β -Dimethyl- β' -äthyl-tetramethylenimin, 2,3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrolidin, α,β -Dimethyl- β' -äthyl-pyrrolidin, Hämapyrrolidin $C_8H_{17}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot HC - CH \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Durch Reduktion von 2,3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor bei 235–240° und anschließende Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr in Äther bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, ASAHINA, A. 385, 207; vgl. PILORY, STOCK, A. 392, 221). — Narkotisch riechende Flüssigkeit. Kp_{730} : 155–156° (W., A.). D: 0,845; D₄: 0,830 (W., A.). Ziemlich schwer löslich in kaltem, viel schwerer in warmem Wasser (W., A.). — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: 191–192° (W., A.).

2,3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(1)- α -naphthylamid $C_{19}H_{24}ON_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC - CH \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 2,3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrolidin und α -Naphthylisocyanat (WILLSTÄTTER, ASAHINA, A. 385, 208). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol.

8. α,β' -Dimethyl- β -äthyl-tetramethylenimin, 2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrolidin, α,β' -Dimethyl- β -äthyl-pyrrolidin $C_8H_{17}N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdots CH \cdot C_2H_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$.

B. Durch Reduktion von 2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 240° und anschließende Hydrierung in Äther in Gegenwart von Platinmohr bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, ASAHINA, B. 44, 3710). — Kp: ca. 145°. — $2C_8H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: 220°.

2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(1)- α -naphthylamid $C_{19}H_{24}ON_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdots CH \cdot C_2H_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 109—110° (WILLSTÄTTER, ASAHINA, B. 44, 3710).

8. Stammkerne $C_9H_{19}N$.

1. β -Butyl-pentamethylenimin, 3-Butyl-piperidin, β -Butyl-piperidin $C_9H_{19}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{array}$. B. Aus 3-Butyl-pyridin durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (MAASS, ZABLINSKI, B. 47, 1172). — Nach Piperidin riechendes Öl. Kp: 196—197°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_9H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 102°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_9H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 124°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, sehr leicht löslich in Alkohol.

2. β,γ -Diäthyl-pentamethylenimin, 3,4-Diäthyl-piperidin, β,γ -Diäthyl-piperidin $C_9H_{19}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH \cdot C_2H_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \cdots NH \cdots CH_2 \end{array}$.

4²-Jod-3,4-diäthyl-piperidin, 3-Äthyl-4-[β -jod-äthyl]-piperidin $C_9H_{18}NI = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2I) \cdot CH \cdot C_2H_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \cdots NH \cdots CH_2 \end{array}$ (S. 128).

S. 129, Z. 1 v. o. statt „Cincholoiponsäure-diäthylester (Syst. No. 3274)“ lies „Cincholoipon-äthylester (Bd. XXII, S. 11)“.

3. α,β,α' -Trimethyl- β' -äthyl-tetramethylenimin, 2,3,5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrolidin, α,β,α' -Trimethyl- β' -äthyl-pyrrolidin, Phyllopyrrolidin $C_9H_{19}N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot HC \cdots CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH_2 \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Durch aufeinanderfolgende Reduktion von 2,3,5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor bei 240—250° und mit Wasserstoff und Platinmohr bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, ASAHINA, A. 385, 215). — Nach Piperidin riechende Flüssigkeit. Kp: 160—164°. D₄²⁰: 0,843; D₄²⁵: 0,824. Leichter löslich in kaltem Wasser als in warmem.

2,3,5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(1)- α -naphthylamid $C_{20}H_{26}ON_2 = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot HC \cdots CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH_2 \cdot HC \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (WILLSTÄTTER, ASAHINA, A. 385, 216).

B. Stammkerne $C_nH_{2n-1}N$.

1. Stammkerne $C_8H_{11}N$.

1. 2-Methyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin, 2-Methyl- Δ^2 -piperidein, N. γ,α',β' -Tetrahydro- α -picolin $C_8H_{11}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH_3 \end{array}$.

1,2-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin, N-Methyl-N. γ,α',β' -tetrahydro- α -picolin $C_9H_{13}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 137). — $C_9H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Schmilzt bei sehr langsamem Erhitzen bei 140°, bei ziemlich raschem Erhitzen bei 178—180° (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 94).

1. **Äthyl-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin**, **N-Äthyl-N.γ.α'.β'-tetrahydro-α-picolin** $C_8H_{15}N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH \\ | \\ H_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 137). Kp₇₁₆: 167—170° (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 111). — Verhält sich gegen Wasser und gegen Formaldehyd-Lösung wie 1.2-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen und Tafelchen (aus Wasser). F: 201—203° (Zers.). Mäßig löslich in kaltem Wasser, kaum in heißem Alkohol. — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 126°.

2. **2.5-Dimethyl-pyrrolin** $C_6H_{11}N = \begin{array}{c} H_2C-CH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} HC=CH \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 138). B. Durch Reduktion von 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol mit Zink und Salzsäure (BLAISE, C. r. 158, 1687). — Kp: 106°. — Chloraurat. F: 102°. — Chloroplatinat. F: 189—190°. — Pikrat. F: 107°.

2.5-Dimethyl-pyrrolin-carbonsäure-(1)-anilid $C_{13}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_4H_4N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 130° (BLAISE, C. r. 158, 1687).

2. Stammkerne $C_7H_{13}N$.

1. **2.3-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin**, **2.3-Dimethyl-Δ²-piperidein**, **N.γ.α'.β'-Tetrahydro-α.β-lutidin** $C_7H_{13}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 140). B. Aus δ-Phthalimido-α-methyl-α-acetyl-n-valeriansäureäthylester durch Kochen mit Salzsäure (D: 1,10) und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) im Rohr auf 185—190° (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 133). — Leicht löslich in Wasser. — Das Hydrochlorid liefert bei der Zinkstaub-Destillation 2.3-Dimethyl-pyridin. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.3-Dimethyl-piperidin. Wird beim Lösen in Wasser zu 6-Amino-3-methylhexanon-(2) aufgespalten. — Chloroplatinat. Nadeln. F: 160° (Zers.).

2. **1.4-Imino-cycloheptan**, **2.6-Äthylen-piperidin**, **2.5-Tri-methylen-pyrrolidin**, **Nortropan** $C_7H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 140). B. Beim Erhitzen von Nortropin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid im Rohr auf 195—205° (HESS, B. 51, 1014).

Tropan $C_8H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (S. 141). B. Durch Erhitzen von Hydrosopolin (Syst. No. 3132) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid im Rohr auf 195—205° (HESS, B. 51, 1011). Aus Tropin (Syst. No. 3108) durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid im Rohr auf 195—200° (H.). Durch Hydrierung von Tropidin (S. 45) in Äther bei Gegenwart von Platinmohr (WILLSTÄTTER, WASSER, B. 43, 1182). — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 281° (Zers.) (H.).

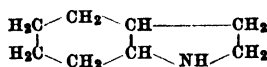
Nortropan - N - carbonsäurenitril, **N - Cyan - nortropan** $C_6H_{13}N_2 = C_7H_{12}N \cdot CN$ (S. 142). F: 108°; Kp₁₇: 148—150° (v. BRAUN, B. 44, 1257).

N-Phenylguanyl-nortropan $C_{14}H_{19}N_3 = C_7H_{12}N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus N-Cyan-nortropan durch Erhitzen mit salzsauerm Anilin auf 150° (v. BRAUN, B. 44, 1259). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145°. — Chloroplatinat. Hellgelb. Zersetzt sich bei 208°. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{19}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 157—158°.

3. Stammkerne $C_8H_{15}N$.

1. **2-Methyl-6-vinyl-piperidin**, **α-Methyl-α'-vinyl-piperidin** $C_8H_{15}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH \cdot HC \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \end{array}$. B. Durch Erhitzen von 2-Methyl-6-[β-oxy-äthyl]-piperidin mit Phosphorpentoxyd auf 130° (LÖFFLER, REMMLER, B. 43, 2053). — Kp: 150°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. D₄²⁰: 0,8381. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 242,5—243°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat. Blättchen (aus Alkohol). F: 123°.

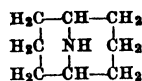
2. **Oktahydroindol, Perhydroindol** $C_8H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Hydrierung von Indol in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (WILLSTÄTTER, JAQUET, B. 51, 778). — Zwiebelähnlich riechendes Öl. Kp_{760} : 182—183°; Kp_{13} : 65° (W., J.). D_4^{20} : 0,9472 (W., SEITZ, v. BRAUN, B. 58 [1925], 386). Mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (W., J.). — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: ca. 172—173° (W., J.). Sehr leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 137° bis 138° (W., J.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und in Chloroform, sehr schwer in Benzol.



3. **8-Methyl-conidin** $C_8H_{15}N$ = $\begin{array}{c} H_3C-CH_2-CH-CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_3C-CH(CH_3)-N-CH_2 \end{array}$. B. Aus dem Hydrojodid des 2-Methyl-6-[β-jod-äthyl]-piperidins durch Erwärmen mit Natronlauge (LÖFFLER, REMMLER, B. 43, 2052). — Nach Conicein riechende Flüssigkeit. Kp : 156°. Flüchtig mit Wasserdampf. D_4^{20} : 0,8931. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — $C_8H_{15}N + HCl + AuCl_3$. F: 191—192°. — $2C_8H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 198°. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 237°.

Hydroxyäthylat $C_{10}H_{21}ON$ = $\begin{array}{c} H_3C-CH_2-CH-CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_3C-CH(CH_3)-N(C_2H_5)(OH)-CH_2 \end{array}$. — Jodid. Flocken. F: 202° (Zers.) (LÖFFLER, REMMLER, B. 43, 2053). — Chloroplatinat $2C_{10}H_{20}N \cdot Cl + PtCl_4$. Körner. F: 210,5°.

4. **1.5-Imino-cyclooctan, 2.6-Trimethylen-piperidin, Granatanin** $C_8H_{13}N$, s. nebenstehende Formel.



N-Methyl-granatanin $C_9H_{15}N$ = $C_8H_{14}N \cdot CH_3$ (S. 154). — Hydrojodid. 13,9 Teile lösen sich in 100 Tln. Wasser von 15° (WILLSTÄTTER, WASSER, B. 43, 1178). — Pikrat. Zersetzt sich bei ca. 290°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Chloroform.

N-Methyl-granatanin-hydroxymethylat $C_{10}H_{21}ON$ = $C_8H_{14}N(CH_3)_2 \cdot OH$ (S. 154). — Jodid $C_{10}H_{20}N \cdot I$. Unlöslich in Chloroform (WILLSTÄTTER, WASSER, B. 43, 1179).

4. **Dekahydrochinolin** $C_9H_{17}N$ = $\begin{array}{c} H_3C-CH_2-CH-CH_2-CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_3C-CH_2-CH-NH-CH_2 \end{array}$
trans-Dekahydrochinolin $C_9H_{17}N$.

a) Inaktive Form, dl-Dekahydrochinolin (S. 156). B. Bei der Hydrierung von Chinolin in Gegenwart von kolloidalem Platin in Essigsäure (SKITA, MEYER, B. 45, 3594) oder in Gegenwart von sehr aktivem Nickel bei 130—140° (SABATIER, MURAT, C. r. 158, 310). — D_4^{20} : 0,961 (unterkühlt) (SA., MU.). — Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation der α-Brom-[d-campher]-sulfonate aus Wasser in die optisch aktiven Komponenten spalten (VENEZIANI, R. A. L. [5] 23 II, 155; MASCARELLI, NIGRISOLI, R. A. L. [5] 23 II, 276; G. 45 I, 106; M., G. 45 I, 127).

b) Rechtsdrehende Form, d-Dekahydrochinolin. B. Durch Spaltung von dl-Dekahydrochinolin mit einer α-Brom-[d-campher]-sulfonsäure; das Salz des d-Dekahydrochinolins ist in Wasser schwerer löslich (MASCARELLI, NIGRISOLI, R. A. L. [5] 23 II, 279; G. 45 I, 112; vgl. VENEZIANI, R. A. L. [5] 22 II, 155). — F: 75—76° (M., N.). Kp_{760} : 200—202° (M., N.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (M., N.). $[\alpha]_D^{25}$: +4,8° (Alkohol; c = 3—4) (M., N.). — Zieht aus der Luft Wasser und Kohlendioxyd an (M., N.). — $C_9H_{17}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 303—304° (geringe Zers.) (M., N.). — Salz einer α-Brom-[d-campher]-sulfonsäure $C_9H_{17}N + C_{10}H_{15}O_7BrS$. Nadeln (aus Wasser). F: 239—240° (M., N.). Leicht löslich in Essigsäure und Chloroform, löslich in warmem Methanol und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol, unlöslich in Aceton und Essigester. $[\alpha]_D^{25}$: +71,1° (Wasser; c = 0,3—1), +72,9° (Alkohol; c = 2—3).

c) Linksdrehende Form, l-Dekahydrochinolin. B. s. o. bei d-Dekahydrochinolin. — Krystalle. F: 74—75° (MASCARELLI, NIGRISOLI, R. A. L. [5] 23 II, 280; G. 45 I, 116). Kp_{760} : 200—201°. 1,15 Teile lösen sich in 100 Teilen Wasser von 25°. $[\alpha]_D^{25}$: −4,5° (Alkohol; c = 3—7). — $C_9H_{17}N + HCl$. Tafeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 305°. — Salz einer α-Brom-[d-campher]-sulfonsäure. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Erweicht bei 175°, F: 192° (M., N., R. A. L. [5] 23 II, 280; G. 45 I, 114, 127). $[\alpha]_D^{25}$: +61,3° (Wasser; c = ca. 4), +74,2° (Alkohol; c = 1,5—6).

5. 2-Methyl-dekahydrochinolin, Dekahydrochinaldin $C_{10}H_{19}N = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2$. B. Durch Hydrierung von Chinaldin in Gegenwart von sehr aktivem Nickel bei 180° (SABATIER, MURAT, *C. r.* 158, 310). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Kp_{752}^o : 216°. D_4^{20} : 0,9308; D_4^{25} : 0,9489. n_D^{20} : 1,497. Löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Reagiert stark alkalisch. — Raucht an der Luft. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an unter Bildung eines festen Carbonats. — Hydrochlorid. Sehr zerfließliches Krystallpulver. F: 284° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Krystalle. F: 134°.

1.1.2-Trimethyl-dekahydrochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{25}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \text{---} CH_2 \text{---} CH_2$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N(CH_3)_3(OH) \cdot CH \cdot CH_2$. — Jodid. Krystalle. F: 230° (SABATIER, MURAT, *C. r.* 158, 311).

Dekahydrochinaldin-N-carbonsäureanilid $C_{17}H_{24}ON_2 = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \text{---} CH_2 \text{---} CH_2$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_2$. B. Aus Dekahydrochinaldin und Phenylisocyanat (SABATIER, MURAT, *C. r.* 158, 311). — Krystallpulver. F: 148°.

6. 2.2.6.6-Tetramethyl-4-äthyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, 2.2.6.6-Tetramethyl-4-äthyl- Δ^3 -piperidein $C_{11}H_{21}N = \begin{matrix} H_2C \cdot C(C_2H_5) : CH \\ (CH_2)_2C \text{---} NH \text{---} C(CH_2)_2 \end{matrix}$. B. Das Hydrojodid entsteht beim Schmelzen des Hydrojodids des 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-4-äthyl-piperidins (CLARKE, FRANCIS, *B.* 45, 2063). — Nach Piperidin riechende Flüssigkeit. — $C_{11}H_{21}N + HI$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 270°. — $C_{11}H_{21}N + HNO_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 195° (Zers.).

C. Stammkerne $C_nH_{2n-3}N$.

1. Pyrrol $C_4H_7N = \begin{matrix} HC \text{---} CH \\ HC \text{---} NH \text{---} CH \end{matrix}$ (*S.* 159). B. Neben anderen Verbindungen beim Leiten eines Gemisches von Acetylen, Ammoniak und Wasserstoff durch Röhren aus MARQUARDTSCHE Masse bei ca. 650° (R. MEYER, WESCHE, *B.* 50, 435), beim Leiten von Acetylen und Ammoniak über Eisenoxyd oder (mit geringerer Ausbeute) über Aluminiumoxyd bei 400—425° (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 47, 708; TSCHIL., MOSCHKIN, *Ж.* 54 [1924], 614; *J. pr.* [2] 107 [1924], 112) und beim Leiten von Acetaldehyd und Ammoniak über erhitztes Aluminiumoxyd (TSCHIL., *Ж.* 47, 712; *C.* 1916 I, 920). — Kp_{756}^o : 129,5—130°; D_4^{20} : 0,9691; n_D^{20} : 1,5085 (TSCHELINZEW, TRONOW, *Ж.* 46, 1879; *C.* 1915 II, 470). Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Pyrrol-Dampf und von flüssigem Pyrrol: PURVIS, *Soc.* 97, 1655, 1657; von alkoh. Pyrrol-Lösungen: PÜ.; KORSCHUN, ROLL, *Ж.* 49, 155; *C.* 1923 III, 775. Wärmetönung der Auflösung in Benzol: TSCHIL., *Tr.* Elektrische Doppelbrechung: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* 17, 15. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 11, 163. Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] 28, 220.

Chemisches Verhalten. Pyrrol gibt bei der Einw. von Sauerstoff in Gegenwart von Wasser im Sonnenlicht Succinimid, geringe Mengen der Verbindungen $C_3H_4O_2N_2$ und $C_3H_4O_3N_2 + 1,5H_2O$, die sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden und oberhalb 250° sublimieren, ferner Ammoniumsalze und schwarze kohlige Produkte (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 21 I, 619; *B.* 45, 1842; vgl. ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 25 I, 772; *G.* 46 II, 297). Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig Succinimid, eine Verbindung $C_3H_4O_2N_2$ (*S.* 38) und Pyrrolschwarz (braunschwarzes bis tiefschwarzes Pulver; zersetzt sich beim Erhitzen; unlöslich in organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkalien; gibt mit Chromschwefelsäure Maleinimid) (ANG., *R. A. L.* [5] 24 II, 4; 27 I, 210; *G.* 46 II, 280; 48 II, 21; ANG., AL., *R. A. L.* [5] 25 I, 762, 766; *G.* 46 II, 283, 288). Pyrrolschwarz entsteht aus Pyrrol auch bei der Einw. anderer Oxydationsmittel, wie Kaliumdichromat in Essigsäure (ANG., *R. A. L.* [5] 27 I, 209; *G.* 48 II, 21). Über Beziehungen zwischen Pyrrolschwarz und den natürlichen Melaninen vgl. ANG., *R. A. L.* [5] 24 II, 5; 27 I, 417; *G.* 48 II, 67; ANG., AL., *R. A. L.* [5] 25 I, 770; *G.* 46 II, 293; SACCARDI, *R. A. L.* [5] 28 I, 309; II, 86; *G.* 49 I, 201; 50 I, 222. Ein dem Pyrrolschwarz ähnliches, in Alkalien unlösliches Produkt entsteht beim Leiten von Luft durch eine äther. Lösung von Pyrrolmagnesiumjodid (ANG., PIREONI, *R. A. L.* [5] 27 II, 302; *G.* 49 I, 156). Reines Pyrrol gibt mit Wasserstoff bei Gegenwart

von Platinschwarz in Eisessig Pyrrolidin (WILLSTÄTTER, HATT, *B.* 45, 1477). Pyrrolmagnesiumbromid liefert bei der Chlorierung in äther. Lösung bei -50° bis -20° 2-Chlor-pyrrol (HESS, WISSING, *B.* 47, 1427), bei der Bromierung in äther. Lösung bei -17° und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdampf eine Verbindung $C_8H_8N_2Br$ (chloroformartig riechendes, sehr zersetzliches Öl) (HE., Wt., *B.* 48, 1884). Pyrrol liefert mit Jod in ammoniakalischer Lösung 2.3.4.5-Tetraiod-pyrrol (DATTA, PROSAD, *Am. Soc.* 39, 451). Reaktion mit Äthylnitrit und Natriumäthylat s. u.

Pyrrolmagnesiumhalogenid gibt mit Methyljodid in Äther 3-Methyl-pyrrol und geringe Mengen 2-Methyl-pyrrol und 2.5-Dimethyl-pyrrol (ODDO, MAMELI, *G.* 43 II, 508; 44 I, 166) sowie 2.2.3(oder 2.3.3)-Trimethyl-pyrrolenin (PLANCHER, TANZI, *R. A. L.* [5] 23 II, 415), mit Äthyljodid 2-Äthyl-pyrrol, 2.5-Diäthyl-pyrrol und 2.3.5(?)-Triäthyl-pyrrol (ODDO, MAMELI, *G.* 44 II, 168; HESS, WISSING, *B.* 47, 1424; H., W., SUCHIER, *B.* 48, 1883; vgl. DE JONG, *R.* 48 [1929], 1029), mit Propyljodid 2-Propyl-pyrrol, 2.5-Dipropyl-pyrrol und 2.3.5(?)-Tripropyl-pyrrol (O., M., *G.* 44 II, 173), mit Allyljodid 2-Allyl-pyrrol und 2.5-Di-allyl-pyrrol (H., *B.* 48, 3127). Pyrrol gibt mit Triphenylchloromethan in Benzol 2-Triphenylmethyl-pyrrol (v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] 82, 523). Durch Einw. von Äthylnitrit auf Pyrrol in Natriumäthylat-Lösung erhält man Maleinimid-mono-oximäthyläther (Syst. No. 3202) und „Nitrosopyrrolschwarz“ (s. bei 3-Oximino-pyrrolenin, Syst. No. 3181) (CUSMANO, *R. A. L.* [5] 26 II, 129; *G.* 47 II, 179). Pyrrol-kalium liefert mit Methyl- $[\beta, \beta'$ -dichlor-isopropyl]-äther in siedendem Benzol in Wasserstoff-Atmosphäre 1.2- $[\beta$ -Methoxy-trimethylen]-pyrrol(?) (Syst. No. 3111) und eine damit isomere Verbindung C_8H_8ON (Kp_{11} : $104,5-106^{\circ}$; färbt sich an der Luft rasch dunkel) (HESS, FINK, *B.* 48, 2004). — Pyrrol liefert mit 40%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung in Gegenwart oder Abwesenheit von Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung $(C_5H_5N)_x$ (S. 39), mit 20%iger wäßr. Formaldehyd-Lösung in Abwesenheit von Säuren bei $50-70^{\circ}$ eine fast farblose, amorphe Verbindung $C_{27}H_{30}O_3N_4$ (TSCHELINZEW, MAXOROW, *Ж.* 48, 756, 761; *C.* 1923 I, 1505), mit wäßr. Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von wenig Kaliumcarbonat 2.5-Bis-oxymethyl-pyrrol und geringere Mengen (nicht näher beschriebenes) 2-Oxymethyl-pyrrol (TSCH., M., *Ж.* 48, 764, 783; *C.* 1923 I, 1505, 1507). Durch Einw. von Formaldehyd auf Pyrrol in verd. Kalilauge und nachfolgende Behandlung mit Säuren erhält man je nach den Konzentrations-Verhältnissen eine braune, amorphe Verbindung $(C_{10}H_{11}O_3N)_x$ oder eine orangefarbene, amorphe Verbindung $(C_9H_{10}O_4N)_x$ (TSCH., M., *Ж.* 48, 763; *C.* 1923 I, 1505). Bei der Kondensation von Pyrrol mit Aceton in Gegenwart von Salzsäure erhält man — bei einzelnen, unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ausgeführten Versuchen — neben Acetonpyrrol $C_{22}H_{26}N_4$ (Syst. No. 4028) eine Verbindung $C_{25}H_{32}N_4$ (Syst. No. 4027) und eine Verbindung $C_{28}H_{36}ON_4$ (dunkelrot, amorph; schmilzt unter Zersetzung oberhalb 180° ; nimmt an der Luft Sauerstoff auf) (TSCH., TRONOW, *Ж.* 48, 111, 113, 116, 127; *C.* 1922 III, 1295). Die Kondensation mit Aceton in Gegenwart von Oxalsäure liefert Acetonpyrrol und eine Verbindung $(C_{28}H_{36}ON_4)_3$ (rötliche Krystalle; verharzt bei 160° ; gibt beim Kochen mit Salzsäure Acetonpyrrol) (TSCH., TR., *Ж.* 48, 122; *C.* 1922 III, 1295). Pyrrol gibt bei Gegenwart von Salzsäure in Alkohol mit Methyläthylketon und Aceton eine Verbindung $C_{30}H_{40}N_4$ (Syst. No. 4028) (TSCH., TR., *Ж.* 48, 1204), mit Methyl-n-hexyl-keton eine Verbindung $C_{48}H_{76}N_4$ (Syst. No. 4028) (TSCH., TR., *Ж.* 48, 1202), mit Mesityloxyd eine Verbindung $C_{32}H_{42}O_2N_4$ (?) die sich bei 170° zersetzt (TSCH., TR., *Ж.* 48, 142; *C.* 1922 III, 1296), mit Cyclohexanon eine Verbindung $C_{20}H_{26}N_2$ (Syst. No. 3486), mit Cyclohexanon und Aceton Acetonpyrrol und die Verbindungen $C_{20}H_{26}N_2$ und $C_{34}H_{44}N_4$ (Syst. No. 4030) (TSCH., TR., KARMANOW, *Ж.* 48, 1211, 1214; *C.* 1923 III, 1087). Durch Einw. von Benzophenon auf Pyrrol bei Gegenwart von Salzsäure in Alkohol oder auf Pyrrolmagnesiumbromid in Äther erhält man Diphenyldi- α -pyrrol-methan und Diphenyl- α -pyrrol-carbinol (TSCH., TR., TEREUTJEW, *Ж.* 47, 1214, 1217; *C.* 1916 I, 1247). — Durch Einw. von Isoamylformiat auf Pyrrolmagnesiumjodid oder auf Pyrrol bei Gegenwart von Natrium in Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 23 II, 66, 68) oder von Äthylformiat auf Pyrrolmagnesiumhalogenid in Äther (TSCH., TEREUTJEW, *Ж.* 46, 1407; *B.* 47, 2652; AL., *R. A. L.* [5] 24 II, 197) erhält man 2-Formyl-pyrrol; bei der letztgenannten Umsetzung tritt auch N-Formyl-pyrrol auf (AL., *R. A. L.* [5] 24 II, 197; AL., PASSERINI, *G.* 51 I, 279). Pyrrolmagnesiumbromid liefert mit Äthylacetat 2-Acetyl-pyrrol, mit Äthylpropionat 2-Propionyl-pyrrol, mit Äthylbutyrat 2-Butyryl-pyrrol (TSCH., TR., *Ж.* 46, 1401; *B.* 47, 2649). Pyrrol-kalium gibt mit $[\beta, \beta'$ -Dichlor-isopropyl]-acetat in siedendem Benzol γ -[Pyrrol-(1)]-propylenoxyd (S. 40) und dessen Dimeres (S. 40) sowie eine Verbindung $C_8H_8O_2N$ (S. 39) (HESS, FINK, *B.* 48, 1993). Pyrrolmagnesiumjodid liefert in äther. Lösung mit Acetanhydrid 2-Acetyl-pyrrol, mit Benzoesäureanhydrid 2-Benzoyl-pyrrol (ODDO, DAINOTTI, *G.* 42 I, 729). Durch Einw. von Acetylchlorid auf Pyrrol in Äther (H., *B.* 48, 1973) oder auf Pyrrolmagnesiumjodid in Äther (ODDO, *B.* 48, 1014) erhält man 2-Acetyl-pyrrol; analog verläuft die Einw. von Propionylchlorid, Butyrylchlorid, Benzoylchlorid und Phenacetylchlorid auf Pyrrolmagnesiumjodid (O.). Bei der Einw. von Oxalylchlorid auf Pyrrol in Äther oder Ligroin (GIUA, *G.* 47 I, 53 Anm.) oder auf Pyrrol-

magnesiumjodid in Äther (ODDO, *G.* 41 I, 250) entsteht Di- α -pyrrol-diketon. Pyrrolmagnesiumjodid gibt in Äther mit Malonylchlorid Di-pyrroyl-(2)-methan, mit Succinylchlorid α,β -Di-pyrroyl-(2)-äthan (O., D., *G.* 42 I, 719, 723). Beim Behandeln einer äther. Lösung von Pyrrolmagnesiumjodid mit Kohlendioxyd erhält man Pyrrol-carbonsäure-(2) (O., *G.* 39 I, 656); beim Erhitzen von Pyrrolmagnesiumbromid im Kohlendioxyd-Strom auf 250—270° entsteht Pyrrol-carbonsäure-(3) (O., MOSCHNI, *G.* 42 II, 255). Durch Umsetzung von Pyrrolmagnesiumbromid mit Diäthylcarbonat erhält man Pyrrol-N-carbonsäureäthylester und anscheinend geringe Mengen N,N'-Carbonyl-di-pyrrol (TSCHELINZEW, KARMANOW, *Ж.* 47, 166; *C.* 1916 I, 789). Bei der Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf Pyrrolmagnesiumbromid in Äther erhält man Pyrrol- α -carbonsäure-methylester und geringe Mengen einer bei 141° schmelzenden Verbindung (O., MO., *G.* 42 II, 252). Mit Phosgen gibt Pyrrolmagnesiumbromid Di- α -pyrrol-keton (TSCHELINZEW, SKWORZOW, *Ж.* 47, 172; *C.* 1916 I, 789). — Pyrrolmagnesiumbromid gibt mit Äthylenoxyd in Benzol-Lösung bei 40—50° β -Pyrrol-(2)-äthylalkohol (HESS, MERCK, UBRIG, *B.* 48, 1892), mit Propylenoxyd in kaltem Äther β -Pyrrol-(2)-isopropylalkohol (H., *B.* 46, 3117; BAYER & Co., D. R. P. 279197; *C.* 1914 II, 1136; *Frdl.* 12, 797). Pyrrol-kalium liefert mit Epichlorhydrin in siedendem Äther γ -[Pyrrol-(1)]-propylenoxyd und dessen Dimeres (S. 40) (H., F., *B.* 48, 1990; B. & Co.). Durch Einw. von Xanthydrol auf Pyrrol in Eisessig entsteht Dixanthylpyrrol (S. 39) (FOSSE, *C. r.* 158, 1435; *A. ch.* [9] 6, 66). Pyrrolmagnesiumchlorid gibt mit Pyrrol- α -carbonsäurechlorid in Äther Di- α -pyrrol-keton (TSCH., SK.); analog gibt Pyrrolmagnesiumjodid mit salzsaurem Cinchoninsäurechlorid in siedendem Benzol [Pyrrol-(2)]-[chinolyl-(4)]-keton (KARRER, *B.* 50, 1503).

Nach subcutaner Injektion von Pyrrol treten im Kaninchenharn Verbindungen auf, die an der Luft in Melanine übergehen (SACCARDI, *R. A. L.* [5] 28 I, 309; II, 86; *G.* 49 I, 201; 50 I, 222). Über Bildung von Melaninen bei der Einw. von Organbrei auf Pyrrol vgl. S., *R. A. L.* [5] 28 II, 88.

Farbreaktionen. Pyrrrol gibt in wäßr. Lösung mit Nitroprussidnatrium und Alkalilauge nach DENIGES (*Fr.* 49, 317) eine grünlichgelbe bis rote, in Grün übergehende, nach HERZFELD (*Bio. Z.* 56, 93) eine braunrote, mit Chloroform extrahierbare, nach ANGELI (*R. A. L.* [5] 27 I, 419; *G.* 48 II, 69) eine violette Färbung; die Färbung geht beim Ansäuern mit Eisessig in Blau (D.; A.; vgl. EPPINGER, *Bio. Z.* 28, 188), beim Erwärmen mit Salzsäure in Rot über (D.); Unterscheidung von Pyrrrol und Indol mit Hilfe dieser Reaktion: HE. Pyrrrol gibt in konz. Schwefelsäure mit Formaldehyd, Glyoxal oder Glyoxylsäure gelblichbraune bis rotbraune Färbungen (HOMER, *Biochem. J.* 7, 117). Gibt in wäßrig-alkoholischer Salzsäure mit Vanillin eine rötlichgelbe, mit Zimtaldehyd eine gelbe, in Grün übergehende, mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd eine carminrote Färbung (D., *Fr.* 49, 318). Gibt in alkoh. Lösung mit dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(4) und verd. Natronlauge eine violette, beim Ansäuern mit Salzsäure in Grün übergehende Färbung (D., *Fr.* 49, 318). Gibt mit Isatin in salzsaurer Lösung eine violette Färbung (D.).

Verbindung von Pyrrol mit Trypanrot $C_4H_5N + Na_4C_{35}H_{20}O_{15}N_8S_5$. B. Aus den Komponenten in siedendem 50%igem Alkohol (KRAUSS, *Am. Soc.* **36**, 967). — Rotbraun. Löslich in Wasser mit gelbroter Farbe, unlöslich in Alkohol und Äther. Gibt keine Pyrrol-Reaktionen.

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Pyrrol.

Trimeres Pyrrol, Tripyrrol $C_{15}H_{15}N_3$ bzw. $C_{15}H_{17}ON_3$ (*S.* 163). *B.* Zur Bildung des Hydrochlorids vgl. TSCHELINZEW, TRONOW, WOSKRESENSKI, *Ж.* 47, 127; *C.* 1916 I, 1246. — Prismen (aus Ligroin). F: 98—99° (H. FISCHER, BARTELOMÄUS, *H.* 83, 69), ca. 86° bis 89° (TSCH., TR., W.). Zersetzt sich bei 130° (TSCH., TR., W.). — Entwickelt bei der Einw. von Isopropylmagnesiumjodid 1 Mol Propan (TSCH., TR., W., *Ж.* 47, 1234; *C.* 1916 I, 1246). Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol eine rote Färbung (F., B.).

Pyrrrolmagnesiumhydroxyd, Pyrrolmagnesiumhydroxyd $C_4H_5ONMg =$
 $\begin{array}{c} HC - CH \\ || \quad || \\ HC \cdot N(Mg \cdot OH) \cdot CH \end{array}$ oder $\begin{array}{c} HC - CH \\ || \quad || \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot Mg \cdot OH \end{array}$ (S. 163). Wärmetönung der Zersetzung des
 Jodids durch Wasser: TSOHELINZEW, TRONOW, *Ж.* **46**, 1880; *C.* **1915** II, 470. Weitere Um-
 setzungen von Pyrrolmagnesiumhalogeniden s. unter den Reaktionen des Pyrrols, S. 36—38.

Verbindung $C_{11}H_7O_3N_3$. B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Pyrryl mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ANGELI, ALESSANDRI, R. A. L. [5] 25 I, 763, 765; G. 46 II, 286, 288). — Gelbliche Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 164° (Zers.); färbt sich bei weiterem Erhitzen blau. — Wird am Licht gelb. Entfärbt Permanganat. Gibt mit Eisenchlorid in Wasser erst eine braune Färbung, dann einen braunen, in Alkalien löslichen Niederschlag. Beim Eindampfen der essigsäuren Lösung auf dem Wasserbad erhält man ein bläuviolettes Pulver.

Pyrrolschwarz s. S. 36.

Verbindung $(C_5H_5N)_x$. Mol.-Gew. in Chloroform (ebullioskopisch), Aceton (ebullioskopisch) und Bromoform (kryoskopisch): ca. 560 (TSCHELINZEW, MAXOROW, *Ж.* 48, 758; *C.* 1923 I, 1505). — *B.* Bei der Einw. von 4%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung auf Pyrrol in Gegenwart oder Abwesenheit von Mineralsäuren (Tsch., M.). — Rötlich, amorph. *F.*: ca. 82—83°. — Liefert bei der Einw. von Chlorwasserstoff in Alkohol eine orangefarbene amorphe Verbindung $C_{38}H_{34}O_6N_4$ (?), in Aceton eine zinnoberrote amorphe Verbindung $C_{30}H_{26}O_5N_4$ (?).

Verbindung $C_9H_9O_2N$ (vielleicht ein Diacetylpyrrol). *B.* Neben anderen Verbindungen aus Pyrrol-kalium und $[\beta, \beta'$ -Dichlor-isopropyl]-acetat in siedendem Benzol (Hess, Fink, *B.* 48, 1993). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 55°. Kp_{16-17} : 105°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und kaltem Petroläther. Leicht löslich in Alkalien, durch Säuren fällbar. — Spaltet beim Kochen mit Säuren Essigsäure ab. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelrote Färbung. — Bildet ein gut kristallisierendes Kaliumsalz.

Dixanthylpyrrol $C_{30}H_{31}O_2N = C_6H_5N(C_{12}H_5O)_2$. *B.* Aus Xanthydrol und Pyrrol in Eisessig (Fosse, *C. r.* 158, 1435; *A. ch.* [9] 6, 66). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 195—200° (Zers.).

N-Methyl-pyrrol $C_5H_7N = C_4H_4N \cdot CH_3$ (*S.* 163). *B.* Durch Kochen von Pyrrol-kalium mit Methyljodid (Oddo, *G.* 44 I, 710; *B.* 47, 2430) oder mit Methyljodid und Äther (Hess, Wissing, *B.* 47, 1422). — Kp_{750} : 112—113° (O.); Kp_{745} : 113—114,5° (H., *B.* 48, 1974). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von N-Methyl-pyrrol in Benzol entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{11}N_3 + HCl$ (Pulver; zersetzt sich bei ca. 190°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol) (TSCHELINZEW, TRONOW, WOSKRESSENSKI, *Ж.* 47, 1238; *C.* 1916 I, 1246). N-Methyl-pyrrol liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 210° im Rohr 2,5-Diäthyl-pyrrol (H., Wl., *B.* 47, 1426). N-Methyl-pyrrol gibt mit wäßr. Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat 1-Methyl-2,5-bis-oxymethyl-pyrrol (Tsch., MAXOROW, *Ж.* 48, 770; *C.* 1923 I, 1505). Gibt mit Aceton in wäßrig-alkoholischer Salzsäure eine Verbindung $(C_{22}H_{25}N_4)_x$ (s. u.) (Tsch., Tr., *Ж.* 48, 135; *C.* 1922 III, 1296). Liefert mit Acetylchlorid in Äther 1-Methyl-2-acetyl-pyrrol (O., *G.* 44 I, 711; *B.* 47, 2431; vgl. H., Wl., *B.* 47, 1422; H., *B.* 48, 1969).

Verbindung $(C_{22}H_{25}N_4)_x$. Mol.-Gew. in Benzol (kryoskopisch): ca. 1440 (TSCHELINZEW, TRONOW, *Ж.* 48, 136; *C.* 1922 III, 1296). — *B.* Aus N-Methyl-pyrrol und Aceton in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Tsch., Tr., *Ж.* 48, 135; *C.* 1922 III, 1296). — Krystalle (aus Alkohol + Aceton). *F.*: 153—155°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwer in Alkohol.

N-Phenyl-pyrrol $C_{11}H_9N = C_6H_5N \cdot C_6H_5$ (*S.* 164). Liefert in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad mit Formaldehyd eine Verbindung $C_{11}H_9N$ (zersetzt sich von 100° an; unlöslich in den meisten Lösungsmitteln), mit Paraldehyd eine Verbindung $C_{12}H_{11}N$ (gelbliches Pulver; zersetzt sich bei 195—200°; ziemlich leicht löslich in Benzol, löslich in Aceton, unlöslich in Alkohol und Äther), mit Propionaldehyd eine Verbindung $C_{13}H_{13}N$ (gelbe Flocken; zersetzt sich bei 145°) (COLACICCHI, BRERONI, *R. A. L.* [5] 21 I, 601, 603). Die Verbindung $C_{11}H_{11}N$ entsteht auch aus N-Phenyl-pyrrol und Paraldehyd in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure in heißem Alkohol (C., B.).

N-Benzyl-pyrrol $C_{11}H_{11}N = C_6H_5N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (*S.* 164). *B.* Aus Pyrrol-kalium und Benzylbromid in siedendem Äther (Oddo, *G.* 44 I, 712; *B.* 47, 2432).

N-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-pyrrol $C_7H_{10}ONCl = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus γ -[Pyrrol-(1)]-propylenoxyd (*S.* 40) und Chlorwasserstoff in kaltem Äther (Hess, Fink, *B.* 48, 1999). — Kp_{12} : 109—110°; Kp_{18-20} : 122,5° (unkorr.).

N-[γ -Chlor- β -methoxy-propyl]-pyrrol $C_8H_9ONCl = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Schütteln von N-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-pyrrol mit Methyljodid und Silberoxyd (Hess, Fink, *B.* 48, 2000). — Öl von blumigem Geruch. Kp_{20} : 103,5—105°. — Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge auf 130—135° im Rohr 1,2-[β -Methoxy-trimethylen]-pyrrol (?) (*Syst.* No. 3111) und N-[γ -Oxy- β -methoxy-propyl]-pyrrol (*S.* 40). Gibt mit Pyrrol-kalium bei 120—130° im Wasserstoff-Strom 1,2-[β -Methoxy-trimethylen]-pyrrol (?) und N,N'-[β -Methoxy-trimethylen]-di-pyrrol (*S.* 40).

N-[γ -Brom- β -oxy-propyl]-pyrrol (P) $C_7H_9ONBr = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$ (?). *B.* Wurde aus γ -[Pyrrol-(1)]-propylenoxyd (*S.* 40) durch Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in siedendem Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser erhalten (Hess, Fink, *B.* 48, 1995). — Kp_{14-16} : 137—139° (unter geringer Zers.).

N-[γ -Brom- β -acetoxy-propyl]-pyrrol (P) $C_8H_9ONBr = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2Br$ (?). *B.* Aus N-[γ -Brom- β -oxy-propyl]-pyrrol (?) durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Acetylchlorid (Hess,

FINK, B. 48, 1996). — Sirup. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. — Verharzt an der Luft. Gibt bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung N-[β -Oxy- γ -methoxy-propyl]-pyrrol (?) (s. u.) und andere Produkte.

N-[γ -Brom- β -(4-nitro-benzoyloxy)-propyl]-pyrrol (?) $C_{14}H_{13}O_4N_2Br = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2Br$ (?). B. Analog der vorangehenden Verbindung (HESS, FINK, B. 48, 1997). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79—80°.

N-[β -Oxy-n-amy]-pyrrol $C_9H_{15}ON = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Aus γ -[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd und Äthylmagnesiumbromid in siedendem Benzol (HESS, FINK, B. 48, 1995). — K_{P14} : 115—117°.

N-[β - γ -Dioxy-propyl]-pyrrol, γ -[Pyrryl-(1)]-propylen glykol $C_7H_{11}O_2N = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Man erhitzt γ -[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd in einem mit Stickstoff gefüllten Rohr mit Wasser auf 100° (HESS, FINK, B. 48, 1998). — K_{P15} : 167—168° (H., F.). Löslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in Toluol, fast unlöslich in Xylol (H., F.). — Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr in Eisessig N-[β - γ -Dioxy-propyl]-pyrrolidin (H., B. 48, 3123; BAYER & Co., D. R. P. 283333; C. 1915 I, 927; *Frdl.* 12, 798). Geht bei Einw. von konz. Schwefelsäure in γ -[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd über (H., F.). Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd: H., F.

N-[γ -Oxy- β -methoxy-propyl]-pyrrol $C_8H_{13}O_2N = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Beim Erhitzen von N-[γ -Chlor- β -methoxy-propyl]-pyrrol mit methylalkoholischer Kalilauge auf 130—135° im Rohr (HESS, FINK, B. 48, 2002). — K_{P26} : 105—108°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

N-[β -Oxy- γ -methoxy-propyl]-pyrrol (?) $C_8H_{13}O_2N = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ (?). B. Aus N-[γ -Brom- β -acetoxy-propyl]-pyrrol (?) durch Einw. von Natriummethylat-Lösung (HESS, FINK, B. 48, 1996). — K_{P12} : 143°.

N-Formyl-pyrrol $C_5H_7ON = C_4H_4N \cdot CHO$. B. Neben 2-Formyl-pyrrol bei der Einw. von Ässylformiat auf Pyrrolmagnesiumjodid in Äther (ALESSANDRI, R. A. L. [5] 24 II, 197; A., PASSERINI, G. 51 I, 279). — Nach Petroleum riechende Flüssigkeit. K_{P22} : 39° (A., P.).

Pyrrol-N-carbonsäureäthylester $C_7H_9O_2N = C_4H_4N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 165). B. Durch Einw. von Diäthylcarbonat auf Pyrrolmagnesiumbromid in Äther (TSCHELINZEW, KARMANOW, Ж. 47, 166; C. 1918 I, 789). — K_{P749} : 179—180°. D_4^{20} : 1,0697. n_D^{20} : 1,4779.

N-N'-[β -Methoxy-trimethylen]-di-pyrrol $C_{12}H_{16}ON_2 = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NC_4H_4$. B. Aus N-[γ -Chlor- β -methoxy-propyl]-pyrrol und Pyrrol-kalium bei 120—130° im Wasserstoff-Strom (HESS, FINK, B. 48, 2001). — K_{P20} : 149,5—150,5°.

N-[β - γ -Oxido-propyl]-pyrrol, γ -[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd $C_7H_9ON = C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot \underset{O}{\underset{||}{C}} \cdot CH_2$. B. Aus Pyrrol-kalium und Epichlorhydrin in siedendem Äther (HESS, FINK, B. 48, 1990; BAYER & Co., D. R. P. 279197; C. 1914 II, 1136; *Frdl.* 12, 797), neben dem Dimeren (s. u.) (H., F.). Neben anderen Verbindungen aus Pyrrol-kalium und [β - β' -Dichlor-isopropyl]-acetat in siedendem Benzol (H., F., B. 48, 1993). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf N-[β - γ -Dioxy-propyl]-pyrrol (H., F., B. 48, 1998). — Flüssigkeit von senförlartigem Geruch. K_{P11} : 93—94° (korr.) (H., F.); K_{P13} : 95—96° (B. & Co.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und in verd. Alkalien (B. & Co.). — Färbt sich beim Aufbewahren gelb (H., F.). Lagert sich bei rascher Verdampfung in einem auf 350—400° erhitzten Rohr bei 14 mm Druck in γ -[Pyrryl-(2)]-propylenoxyd (Syst. No. 4193) um (B. & Co.). Gibt beim Erhitzen mit Wasser in einem mit Stickstoff gefüllten Rohr auf 100° N-[β - γ -Dioxy-propyl]-pyrrol (H., F.). Liefert mit Chlorwasserstoff-Gas in äther. Lösung N-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-pyrrol (H., F.). Gibt bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in Äther ein Produkt, das bei nachfolgender Behandlung mit Wasser in N-[γ -Brom- β -oxy-propyl]-pyrrol (?) übergeht; bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in siedendem Benzol erhält man N-[β -Oxy-n-amy]-pyrrol (H., F.).

Dimeres γ -[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd $C_{14}H_{18}O_2N_2$ (vielleicht $C_4H_4N \cdot CH_2 \cdot HC < \underset{CH_2 \cdot O}{\underset{||}{O \cdot CH_2}} > CH \cdot CH_2 \cdot NC_4H_4$). Das Mol.-Gew. ist in Naphthalin kryoskopisch bestimmt. — B. Neben γ -[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd aus Pyrrol-kalium und Epichlorhydrin in siedendem Äther (HESS, FINK, B. 48, 1990). Neben γ -[Pyrryl-(1)]-propylenoxyd und einer Verbindung $C_8H_9O_2N$ (S. 39) aus Pyrrol-kalium und [β - β' -Dichlor-isopropyl]-acetat in siedendem Benzol (H., F., B. 48, 1993). — K_{P16} : 195—200°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol. Löslich in konz. Salzsäure mit gelber Farbe.

2-Chlor-pyrrol $C_4H_4NCl = \begin{array}{c} HC \text{---} CH \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot \overset{||}{C}Cl \end{array}$ (S. 166). B. Aus Pyrrolmagnesiumbromid und ca. 2 Atomen Chlor in absol. Äther bei -50° bis -20° (HESS, WISSING, B. 47, 1427). — Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich in den meisten Lösungsmitteln rasch; die Lösungen in Ligroin und Petroläther sind haltbarer.

2.3.4.5-Tetrajod-pyrrol, Jodol $C_4HNI_4 = \begin{array}{c} IC \text{---} CI \\ | \quad | \\ IC \cdot NH \cdot \overset{||}{C}I \end{array}$ (S. 168). B. Aus Pyrrol und Jod in ammoniakalischer Lösung (DATTA, PROSAD, Am. Soc. 39, 451). — Magnetische Susceptibilität: PASCAL, Bl. [4] 11, 163. — Über die thermische Zersetzung und über das Verhalten gegen Alkalien bei höherer Temperatur vgl. PAULY, WALTZINGER, B. 46, 3132. — Verbindung mit Trypanrot $C_4HNI_4 + Na_4C_{32}H_{20}O_{15}N_6S_5$. B. Aus den Komponenten in siedendem 50%igem Alkohol (KRAUSS, Am. Soc. 36, 967). Dunkelbraun. Löslich in Wasser mit roter Farbe. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird Jod abgespalten.

3-Nitro-pyrrol bzw. **3-Isonitro-pyrrolenin** $C_4H_4O_2N_2 = \begin{array}{c} HC \quad C \cdot NO_2 \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot \overset{||}{C}H \end{array}$ (S. 169). B. Zur Bildung aus Pyrrol und Äthylnitrat in Gegenwart von

Natrium vgl. ANGELI, ALESSANDRI, R. A. L. [5] 20 I, 311; HALE, HOYT, Am. Soc. 37, 2551. Aus 3-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) und aus 4-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Naphthalin im Rohr, neben dimerem 3-Nitro-pyrrol (s. u.) (H., H., Am. Soc. 37, 2550). — Gelbliche Prismen und Blättchen (aus Ligroin) oder Rhomboeder (aus Wasser). F: $63,5^\circ$ (A., A.; H., H.). — Geht beim Erhitzen auf ca. 70° in dimeres 3-Nitro-pyrrol (s. u.) über (H., H.). — $AgC_4H_4O_2N_2$. Gelber Niederschlag (A., A.).

Dimeres 3-Nitro-pyrrol, Bis-[3-nitro-pyrrol] $C_8H_8O_4N_4$. B. Beim Erhitzen von 3-Nitro-pyrrol auf ca. 70° (HALE, HOYT, Am. Soc. 37, 2552). Neben 3-Nitro-pyrrol beim Erhitzen von 3-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) oder 4-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) mit Naphthalin im Rohr (H., H.). — Gelbliche Prismen (aus Wasser), gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 101° . Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig, schwer in Wasser, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Wird durch kaltes Wasser anscheinend in monomeres 3-Nitro-pyrrol verwandelt.

2. Stammkerne C_5H_7N .

1. **2-Methyl-pyrrol, α -Methyl-pyrrol** $C_5H_7N = \begin{array}{c} HC \text{---} CH \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 170). B. In geringer Menge bei der Einw. von Methyljodid auf Pyrrolmagnesiumbromid auf dem Wasserbad (ODDO, MAMELI, G. 43 II, 508). Aus Methyl- α -pyrrol-ketazin durch Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung in einer Stickstoff-Atmosphäre im Rohr auf $200\text{--}210^\circ$ (KNORR, HESS, B. 45, 2633). — Kp_{762} : 147° (K., H.).

2. **3-Methyl-pyrrol, β -Methyl-pyrrol** $C_5H_7N = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot \overset{||}{C}H \end{array}$ (S. 171). B. Als Hauptprodukt neben geringeren Mengen 2-Methyl-pyrrol und anderen Produkten bei der Einw. von Methyljodid auf Pyrrolmagnesiumbromid auf dem Wasserbad (ODDO, MAMELI, G. 43 II, 508). — Indolähnlich riechendes Öl. Kp_{11} : 45° (PILOTY, HIRSCH, A. 395, 71). — Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in Alkohol Methylsuccindialdoxim (O., M., G. 44 II, 166). — Gibt mit Quecksilberchlorid-Lösung einen amorphen Niederschlag (P., H.).

3. Stammkerne C_6H_9N .

1. **2-Äthyl-pyrrol, α -Äthyl-pyrrol** $C_6H_9N = \begin{array}{c} HC \text{---} CH \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot C_2H_5 \end{array}$ (S. 171). B. Beim Erhitzen von Pyrrolmagnesiumbromid mit Äthyljodid (ODDO, MAMELI, G. 44 II, 168) oder mit Äthylbromid (HESS, WISSING, B. 47, 1424; H., W., SUCHIER, B. 48, 1883) in Äther. — Kp : $164\text{--}166^\circ$ (O., M.); Kp_{17-18} : $66\text{--}68^\circ$ (H., W., S.).

2. **2.3-Dimethyl-pyrrol, $\alpha\beta$ -Dimethyl-pyrrol** $C_6H_9N = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 172). B. Beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3246) im Kohlendioxid-Strom auf $190\text{--}195^\circ$ (PILOTY, HIRSCH, A. 395, 73; P., WILKE, B. 45,

2590). Aus den bei der Reduktion von Hämatoporphyrin (s. 4. Hauptabt. bei Hämin) mit Zinkstaub und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad und nachfolgenden Neutralisation des Reaktionsgemisches ausgefallten Zinksalzen beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 320° (P., A. 366, 268; 377, 334; P., H., B. 45, 2597, 2600; vgl. a. P., MERZBACHER, B. 42, 3254). Beim Erhitzen von Bilirubin (s. 4. Hauptabt.) mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 370° (P., THANNHAUSER, A. 390, 198). — Kp_{11} : 62° (P., H., A. 395, 73); Kp_{14} : 65° (P., W.). — Gibt bei Oxydation mit Chromschwefelsäure unterhalb 8° geringe Mengen Citraconsäureimid neben Essigsäure und Citraconsäure (P., A. 377, 339).

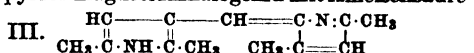
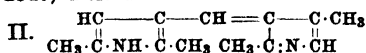
Dimeres 2,3-Dimethyl-pyrrol, Bis-[2,3-dimethyl-pyrrol] $C_{12}H_{18}N_2 = (C_6H_9N)_2$ (S. 172). B. Das Pikrat entsteht bei der Einw. von Pikrinsäure auf 2,3-Dimethyl-pyrrol in feuchtem Äther (PILOTY, THANNHAUSER, A. 390, 201; P., WILKE, B. 45, 2590). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von 2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) über den Schmelzpunkt im Kohlendioxyd-Strom (P., W., B. 45, 2590). — Krystalle (aus Petroläther). F: 84° bis 85° (P., TH.; P., W.). Kp_{15} : ca. 163—167° (P., STOCK, B. 48, 1012). Sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf (P., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, heißem Petroläther und Wasser (P., TH.; P., W.). — Gibt die Fichtenspan-Reaktion (P., TH.). — Pikrat $C_{12}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (P., TH.).

1-Äthyl-2,3-dimethyl-pyrrol $C_8H_{13}N = \begin{array}{c} HC - C - CH_3 \\ | \quad | \\ HC \cdot N(C_2H_5) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. B. Durch trockne

Destillation von 1-Äthyl-2,3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) im Kohlendioxyd-Strom (PILOTY, WILKE, B. 46, 1601). — Kp_{11} : 59°. — Einw. von äther. Salzsäure: P., W.

3. 2,4-Dimethyl-pyrrol, α, β' -Dimethyl-pyrrol $C_6H_8N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - CH \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$

(S. 172). B. Aus Aceton und Aminoaceton-hydrochlorid in überschüssiger 30%iger Natronlauge (PILOTY, HIRSCH, A. 395, 65). Durch Erhitzen von 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf ca. 200° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 80, 14). Durch Behandeln von 3,5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonensäure-(2,4)-diäthylester mit mäßig konz. Schwefelsäure (F., B., H. 80, 14). Bei der Destillation von β -[3,5-Dimethyl-pyrrol-(2)]-propionsäure (F., RÖSE, H. 91, 188). Bei der Reduktion von α, α -Bis-[3,5-dimethyl-4-acetyl-pyrrol-(2)]-äthan (F., B., H. 87, 263), von α, α -Bis-[2,4-dimethyl-5-acetyl-pyrrol-(3)]-äthan (F., B., H. 83, 63), von α, α -Bis-[3,5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(2)]-äthan (F., B., H. 87, 265) oder von 1,1'-Bis-[3,5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(2)]-toluol (F., R., H. 82, 401) mit Jodwasserstoff in Essigsäure in der Wärme. — Kp_{10} : 62—63° (P., H.). — Wird durch Wasserstoffperoxyd in Essigsäure zu 4-Amino-pentan-carbonsäure-(2)(?) oxydiert (ANGELI, ALESSANDEI, R. A. L. [5] 25 I, 774; G. 46 II, 298). Gibt beim Behandeln mit Äthylnitrat und Natrium in Äther 3-Nitro-2,4-dimethyl-pyrrol (AN., AL., R. A. L. [5] 20 I, 313). Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 210—220° hauptsächlich 2,4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol und geringere Mengen 2,4-Dimethyl-3,5-diäthyl-pyrrol (F., B., H. 77, 196). Kondensiert sich mit Glyoxal in siedendem Alkohol zu der Verbindung der Formel I (F., B. 47, 2540), mit 2,5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) in Gegenwart von konz. Salzsäure zu der Verbindung $C_{12}H_{16}N_2$, Formel II oder III (Syst. No. 3484) (P., KRANNICH, WILL, B. 47, 2540). Beim Behandeln von 2,4-Dimethyl-pyrrol-magnesiumhalogenid mit Ameisensäure-



isoamylester erhält man 3,5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(2) in geringer Ausbeute (AL., R. A. L. [5] 24 II, 196; AL., PASSERINI, G. 51 I, 277). Eine Lösung von 2,4-Dimethyl-pyrrol in alkoholfreiem Äther gibt beim Schütteln mit einer Benzoldiazoniumchlorid-Lösung 5-Phenylhydrazono-2,4-dimethyl-pyrrolenin und das Hydrochlorid einer Verbindung $C_{24}H_{24}N_6$ (s. u.) (MARCHLEWSKI, H. 61, 277; M., ROBEL, B. 43, 261). Die Umsetzung der äther. Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure führt zu 3(oder 5)-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2,4-dimethyl-pyrrolenin (F., B., H. 76, 482). — Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure eine intensive rote Färbung (F., MEYER-BETZ, H. 75, 236). — Verhalten im Organismus: F., M.-B. — Pikrat $C_6H_8N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 92—93° (F., B., H. 80, 15).

Verbindung $C_{24}H_{24}N_6$. B. Das Hydrochlorid erhält man beim Schütteln einer Lösung von 2,4-Dimethyl-pyrrol in alkoholfreiem Äther mit einer Benzoldiazoniumchlorid-Lösung (MARCHLEWSKI, ROBEL, B. 43, 261; vgl. a. M., H. 61, 277). — $C_{24}H_{24}N_6 + HCl$. Rubinrote, metallisch glänzende Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). Schmilzt bis 300° nicht. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin, schwer in Alkohol und Äther mit blauer Farbe, in Benzol mit violettblauer Farbe. 1 g löst sich in 300 cm³ Chloroform. Absorptionsspektrum der Lösung in Chloroform: M., R. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol oder beim Behandeln mit Alkalien.

3-Nitro-2.4-dimethyl-pyrrol $C_6H_5O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - C \cdot NO_2 \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Durch Behandeln von 2.4-Dimethyl-pyrrol mit Äthylnitrat und Natrium in Äther (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 20 I, 313). — Prismen (aus Ligroin). *F.*: 111°. — Ist in alkoh. Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig.

4. 2.5-Dimethyl-pyrrol, α,α' -Dimethyl-pyrrol $C_6H_8N = \begin{array}{c} HC - CH \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ (*S.* 172). *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methyljodid auf Pyrrolmagnesiumbromid (ODDO, MAMELI, *G.* 43 II, 515). — *Kp.*₇₅₅: 168—170° (O., M.). — Liefert bei Einw. von 2 Mol Sulfurylchlorid in Äther unter Kühlung und längerem Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser 3.4-Dichlor-pyrrol-dialdehyd-(2.5) und 3.4-Dichlor-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5) (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] 19 II, 646). Verhalten beim Erhitzen mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Methanol im Rohr auf 140°: PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] 22 II, 707. Beim Kochen von 2.5-Dimethyl-pyrrol-magnesiumjodid mit Isopropyljodid erhält man 2.5-Dimethyl-3-isopropyl-pyrrol und zwei isomere Dimethyl-diisopropyl-pyrrolenine (*S.* 53, 54) (PL., TANZI, *R. A. L.* [5] 23 II, 413); beim Kochen der Magnesiumverbindung mit Ameisensäureäthylester in Äther bilden sich 1-Formyl-2.5-dimethyl-pyrrol und geringere Mengen 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 II, 196; A., PASSERINI, *G.* 51 I, 273). 1 Mol 2.5-Dimethyl-pyrrol reagiert beim Behandeln mit 4 Mol Chinon unter Bildung von 2.5-Dimethyl-3.4-dichinonyl-pyrrol (Syst. No. 3237) und Hydrochinon (MÖHLAU, REDLICH, *B.* 44, 3615). Kondensiert sich mit 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) in Gegenwart von konz. Salzsäure zu der Verbindung $\begin{array}{c} HC - C - CH = C - CH \\ | \quad | \quad | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ (Syst. No. 3484) (PILOTY, KRANNICH, WILL, *B.* 47, 2538). Die äther. Lösung gibt beim Schütteln mit diazotierter Sulfanilsäure 3-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.5-dimethyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* 76, 482).

1.2.5-Trimethyl-pyrrol $C_7H_{11}N = \begin{array}{c} HC - CH \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ (*S.* 173). *B.* Durch Erhitzen von 1.2.5-Trimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* 80, 16). — Kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure unter Bildung von 3-[4-Sulfo-benzolazo]-1.2.5-trimethyl-pyrrol (Syst. No. 3448).

1-Isopropyl-2.5-dimethyl-pyrrol $C_9H_{15}N = \begin{array}{c} HC - CH \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot N[CH(CH_3)_2] \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei der Destillation von 1-Isopropyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4) (PLANCHER, TANZI, *R. A. L.* [5] 23 II, 414). — *Kp.*: 182—183°.

1-Formyl-2.5-dimethyl-pyrrol $C_7H_9ON = \begin{array}{c} HC - CH \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot N(CHO) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Neben 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) beim Kochen von 2.5-Dimethyl-pyrrol-magnesiumjodid mit Ameisensäureäthylester in Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 II, 196; A., PASSERINI, *G.* 51 I, 273). — Intensiv riechende Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 35°. *Kp.*: 175—185°. Ist ziemlich leicht flüchtig. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 200—210° geringe Mengen 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3). Wird durch siedende verdünnte Natronlauge zu 2.5-Dimethyl-pyrrol versetzt.

1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol bzw. **2.5-Dimethyl-pyrrolenin-1-oxyd** $C_6H_8ON = \begin{array}{c} HC:C(CH_3) \\ | \quad | \\ HC:C(CH_3) \end{array} N \cdot OH$ bzw. $\begin{array}{c} H_2C:C(CH_3) \\ | \quad | \\ HC:C(CH_3) \end{array} N:O$ (vgl. *S.* 175). *B.* Beim Kochen von 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) mit Wasser (BLAISE, *C. r.* 158, 1687; vgl. a. KNORR, *A.* 236, 300). — Nadeln. *F.*: 44—45°; *Kp.*₁₅₋₂₀: 126—127° (BL.). — Polymerisiert sich beim Aufbewahren zu einem rotbraunem Öl (BL.). Gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 2.5-Dimethyl-pyrrolin (*S.* 43) (BL.).

1-Anilino-2.5-dimethyl-pyrrol $C_{15}H_{14}O_2 = \begin{array}{c} HC:C(CH_3) \\ | \quad | \\ HC:C(CH_3) \end{array} N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (*S.* 175). *B.* Durch Erhitzen von Acetonylacetone-bis-phenylhydrazon in Gegenwart von Kupferchlorür auf 180—190° (ARBUSOW, CHRUTZKI, *Ж.* 45, 699; *C.* 1913 II, 1474). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 91—92°.

4. Stammkerne $C_7H_{11}N$.

1. *2-Propyl-pyrrol, α -Propyl-pyrrol* $C_7H_{11}N = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \\ HC-NH-C-CH_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$. B. Durch Reduktion von 2-[β -Oxy-propyl]-pyrrol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr bei 110° (HESS, B. 46, 3119). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Propyljodid auf Pyrrolmagnesiumbromid auf dem Wasserbad (ODDO, MAMELI, G. 44 II, 173). Entsteht anscheinend bei der Destillation von Pyrrol mit Propylalkohol über Zinkstaub (DENNSTEDT, B. 25, 3636). — Pyrrolähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{753} : 176—179° (O., M.), Kp_{17} : 70—71° (H.). Färbt sich an der Luft und am Licht gelb (O., M.; vgl. D.).

2. *2-Methyl-3-äthyl-pyrrol, α -Methyl- β -äthyl-pyrrol* $C_7H_{11}N = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \\ HC-NH-C-CH_3 \end{array}$. B. Durch Destillation von 2-Methyl-3-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(4) unter vermindertem Druck (PILOTY, WILKE, BLÖMER, A. 407, 37). — Kp_{15} : 75—77°. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in absol. Äther oder beim Behandeln mit Pikrinsäure erhält man die entsprechenden Salze des Bis-[2-methyl-3-äthyl-pyrrols] (s. u.).

Dimeres 2-Methyl-3-äthyl-pyrrol, Bis-[2-methyl-3-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{22}N_2 = (C_7H_{11}N)_2$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{15} : ca. 172° (PILOTY, WILKE, BLÖMER, A. 407, 37). Krystallisiert bei längerem Aufbewahren in der Kälte teilweise. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle. — Pikrat $C_{14}H_{22}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangefelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 136°.

1.2-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol $C_8H_{13}N = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \\ HC-N(CH_3)-C-CH_3 \end{array}$. B. Durch Erhitzen von 1.2-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(4) im Kohlendioxyd-Strom auf 230° (PILOTY, WILKE, BLÖMER, A. 407, 39). — Kp_{10} : 59—61°.

3. *3-Methyl-4-äthyl-pyrrol, β -Methyl- β' -äthyl-pyrrol, Opsopyrrol, Hämopyrrol* $a C_7H_{11}N = \begin{array}{c} CH_3-C-CH \\ | \quad | \\ HC-NH-CH \end{array}$. B. Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Häm in mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig auf dem Wasserbad (PILOTY, STOCK, A. 392, 220, 225, 233; B. 46, 1010; P., St., DORMANN, A. 406, 364; H. FISCHER, EISMAYER, B. 47, 1821; GRABOWSKI, MARCHLEWSKI, H. 81, 89; B. 47, 2161; H. FISCHER, H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934], S. 48, 50). Durch Erhitzen von Methyläthylmaleinsäureimid mit Zinkstaub im Kohlendioxyd-Strom (G., M., H. 81, 87; B. 47, 2161). — Kp_{11} : 74—75°; Kp_{18} : 81° (P., St., A. 392, 234). Färbt sich in dünner Schicht an der Luft langsam rotviolett (P., St.). Die Lösung in verd. Schwefelsäure ist farblos (P., St.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Methyläthylmaleinsäureimid (P., St.). Beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung erhält man das bei 197—198° schmelzende Oxim des Methyläthylmaleinsäureimids (P., St.). 3-Methyl-4-äthyl-pyrrol liefert beim Erhitzen mit Kaliumäthylat-Lösung im Rohr auf 210° 3-Methyl-2.4.5-triäthyl-pyrrol (F., Et., B. 47, 1825). Gibt bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid zwei Verbindungen, deren Hydrochloride bei 233° bzw. 264° schmelzen (G., M., H. 81, 88). Mit p-Toluoldiazoniumchlorid erhält man die Hydrochloride der Verbindungen $C_{28}H_{32}N_6$ und $C_{21}H_{23}N_5$ (s. u.) (G., M., B. 47, 2160).

Verbindung $C_{28}H_{32}N_6$. B. s. im vorangehenden Artikel. — $C_{28}H_{32}N_6 + HCl$. Blaue Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 252° (GRABOWSKI, MARCHLEWSKI, B. 47, 2160).

Verbindung $C_{21}H_{23}N_5$. B. s. im zweitvorangehenden Artikel. — $C_{21}H_{23}N_5 + HCl$. Rotbraune Nadeln. F: 256° (GR., M., B. 47, 2161). Unlöslich in Chloroform.

4. *2.2.3(oder 2.3.3) - Trimethyl - pyrrolenin* $C_7H_{11}N = \begin{array}{c} HC=CH \\ | \quad | \\ HC-N-C(CH_3)_2 \end{array}$ oder $HC-CH(CH_3)_2$. B. Neben anderen Produkten beim Kochen von Pyrrolmagnesiumbromid mit Methyljodid in Äther (PLANCHER, TANZI, R. A. L. [5] 23 II, 415). — Pikrat $C_7H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 218—219°.

5. *2.3.4 - Trimethyl - pyrrol, α,β' - Trimethyl - pyrrol* $C_7H_{11}N = \begin{array}{c} CH_3-C-CH \\ | \quad | \\ HC-NH-C-CH_3 \end{array}$. B. Durch längere Einw. von überschüssiger 30%iger Kalilauge auf

Methyläthylketon und Aminoacetone-hydrochlorid (PILOTY, HIRSCH, A. 395, 66). Aus Bis-[2.4-dimethyl-pyrrol-(3)]-methan (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 83, 60), aus [2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol-(3)]-[3.5-dimethyl-4-carbathoxy-pyrrol-(2)]-methan (F., B., H. 87, 261) oder aus 2.3.4-Trimethyl-5-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol (F., HAHN, H. 84, 257) durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig in der Wärme. Bei allmählichem Erhitzen von Bilirubin (s. 4. Hauptabt.) mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 370° (PILOTY, THANNHAUSER, A. 390, 198, 202). — Prismen. F: 37—38° (F., HA.). Kp₁₀: 71—72,5° (P., HI.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (P., HI.; F., HA.). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft und am Licht schnell rot und verharzt (F., HA.). Liefert bei der Oxydation mit Bleidioxid in verd. Schwefelsäure Dimethylmaleinsäureimid, beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung das Monoxim dieser Verbindung (F., HA.). Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat im Rohr auf 230° 2.3.4-Trimethyl-5-äthyl-pyrrol (F., HA.). Kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung von 5-Phenylhydrazono-2.3.4-trimethyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (P., HI.), mit diazotierter Sulfanilsäure unter Bildung von 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3.4-trimethyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (F., HA.). — Pikrat C₇H₁₁N + C₆H₃O₇N₃. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 140° (Zers.) (P., TH., A. 390, 202; P., HI., A. 395, 67), 147—148° (F., HA., H. 84, 257).

6. 2.3.5-Trimethyl-pyrrol, α.β.α'-Trimethyl-pyrrol C₇H₁₁N =

HC—C·CH₃
CH₃·C·NH·C·CH₃ (S. 177). B. Aus salzsaurem 3-Amino-butanon-(2) und Aceton bei monatelanger Einw. von überschüssiger 20%iger Natronlauge (PILOTY, HIRSCH, A. 395, 68). Durch Erwärmen von 2.3.5-Trimethyl-4-acetyl-pyrrol mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 80, 15). Bei der Destillation von [3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)]-essigsäure (F., RÖSE, H. 91, 187). Bei der Destillation von 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) im Stickstoff-Strom oder Wasserstoff-Strom (KNORR, HESS, B. 44, 2762). Durch Behandeln von 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit starker Schwefelsäure, anfangs unter Kühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (HESS, WISSING, SUCHIER, B. 48, 1871; vgl. F., B., B. 45, 469). — Kp₁₆: 75,5—76,5° (P., HI.); Kp₇₅₄: 180—181° (korr.) (K., HE.). — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid, Methanol und Kaliumcarbonat im Rohr auf 140° Pentamethyl-methylen-pyrrolin (S. 52) (PLANCHER, RAVENNA, R. A. L. [5] 22 II, 707). Beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung oder Kaliummethylat-Lösung auf 210—225° erhält man 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (F., B., H. 80, 10; F., R., H. 87, 45); mit Natriumäthylat-Lösung bei 210—220° entsteht 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol (F., B., B. 45, 469). 2.3.5-Trimethyl-pyrrol liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure ein amorphes Kondensationsprodukt, das bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Eisessig 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol gibt (F., R., H. 82, 394; F., B., H. 83, 65). Beim Behandeln von 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-magnesiumbromid mit Äthylbromid erhält man 2.3.5-Trimethyl-3-äthyl-pyrrolenin (S. 50), 1-Äthyl-2.3.5-trimethyl-pyrrol (s. u.) und eine Verbindung C₁₀H₁₇N (s. u.) (HE., W., S., B. 48, 1873; vgl. HE., W., B. 47, 1426; PLANCHER, TANZI, R. A. L. [5] 23 II, 416). Die Umsetzung mit diazotierter Sulfanilsäure führt zu 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3.5-trimethyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (F., B., B. 45, 470).

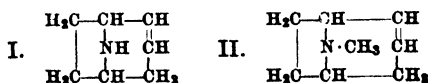
Verbindung C₁₀H₁₇N. B. s. im vorangehenden Artikel. — Kp₇₃₇: 184—185° (an einem nicht ganz reinen Präparat bestimmt) (HESS, WISSING, B. 47, 1427; H., W., SUCHIER, B. 48, 1877). Ist mit Wasserdampf flüchtig. Reagiert basisch. — Pikrat C₁₀H₁₇N + C₆H₃O₇N₃. Goldgelbe Prismen (aus absol. Alkohol). F: 140—141°.

1-Äthyl-2.3.5-trimethyl-pyrrol C₉H₁₃N =

HC—C·CH₃
CH₃·C·N(C₂H₅)·C·CH₃ B. Neben anderen Produkten beim Umsetzen von 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-magnesiumbromid mit Äthylbromid in siedendem Äther (HESS, WISSING, SUCHIER, B. 48, 1873, 1877). — Öl. Kp₂₈: 114—115°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Verharzt an der Luft. Schwer löslich in Wasser; die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus alkalisch. — Gibt mit Quecksilberchlorid einen krystallinen Niederschlag.

7. Nortropen-(2), Nortropidin C₇H₁₁N, Formel I.

Tropen-(2), Tropidin C₈H₁₃N, Formel II (S. 177). Liefert in äther. Lösung bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr Tropan (S. 34) (WILLSTÄTTER, WASSER, B. 43, 1182).



5. Stammkerne $C_8H_{12}N$.

1. **2,4,6-Trimethyl-1,4-dihydro-pyridin, 1,4-Dihydro-kollidin** $C_8H_{12}N =$
 $HC \cdot CH(CH_3) \cdot CH$
 $CH_3 \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot NH - \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot CH_3$

1-Amino-2,4,6-trimethyl-1,4-dihydro-pyridin, 1-Amino-1,4-dihydro-kollidin
 $C_8H_{14}N_2 =$ $HC \cdot CH(CH_3) \cdot CH$
 $CH_3 \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot N(NH_2) \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot CH_3$. B. Aus 4-Methyl-heptandion-(2,6) und Hydrazinhydrat (BAEYER, PICCARD, A. 407, 345). — Pikrat $C_8H_{14}N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 101,5–102°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton.

2. **3-Methyl-4-propyl-pyrrol, β -Methyl- β' -propyl-pyrrol** $C_8H_{12}N =$
 $CH_3 \cdot C \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$
 $HC \cdot NH \cdot CH$

No. 3202 mit Zinkstaub im Kohlendioxyd-Strom (GRABOWSKI, MARCHLEWSKI, H. 81, 87; vgl. a. B. 45, 455). — Ist mit Wasserdampf flüchtig. Die wäßr. Lösung färbt sich an der Luft allmählich rotbraun. — Die äther. Lösung reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung unter Bildung einer bei 253° und einer bei 225° schmelzenden Verbindung. — Gibt mit Quecksilberchlorid eine Fällung, mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung.

3. **2-Methyl-5-isopropyl-pyrrol, α -Methyl- α' -isopropyl-pyrrol** $C_8H_{12}N =$
 $HC \cdot CH$
 $(CH_3)_2CH \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot NH \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot CH_3$ (S. 179). Kp₂₀: 89–90° (PLANCHER, RAVENNA, R. A. L. [5] 22 II, 704). — Einw. von Methyljodid in Methanol im Rohr bei 140°: P., R. Beim Kochen von 2-Methyl-5-isopropyl-pyrrol-magnesiumjodid mit Methyljodid erhält man Trimethyl-isopropyl-pyrrolenin (S. 52) und andere Produkte (P., TANZI, R. A. L. [5] 23 II, 416).

1-Ureido-2-methyl-5-isopropyl-pyrrol $C_8H_{12}ON_2 =$
 $HC \cdot CH$
 $(CH_3)_2CH \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot CH_3$ (S. 179). F: 197–198° (PRIKESHAJEW, Ж. 43, 617; C. 1911 II, 268), 201° (CIAMICIAN, SILBER, B. 46, 3083; R. A. L. [5] 22 II, 347).

4. **2,5-Diäthyl-pyrrol, α, α' -Diäthyl-pyrrol** $C_8H_{12}N =$ $HC \cdot CH$
 $C_2H_5 \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot NH \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot C_2H_5$
(S. 179). B. Aus Pyrrolmagnesiumbromid beim Erhitzen mit Äthyljodid (ODDO, MAMELI, G. 44 II, 168, 171) oder mit Äthylbromid (HESS, WISSING, B. 47, 1424) in Äther. Durch Erhitzen von N-Methyl-pyrrol mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 210° (H., W., B. 47, 1426). — Kp₁₇₋₁₈: 83–85° (H., W.); Kp: 183–186° (O., M.). — Geht beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcarbonat in Alkohol in Octandion-(3,6)-dioxim über (H., W.).

5. **2,3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol, α, β -Dimethyl- β' -äthyl-pyrrol, Hämopyrrol, Hämopyrrol b** $C_8H_{12}N =$ $C_2H_5 \cdot C \cdot C \cdot CH_3$
 $HC \cdot NH \cdot \overset{\textstyle \textstyle |}{\underset{\textstyle \textstyle |}{C}} \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 466, 1979; KNOBE, HESS, B. 44, 2761.

B. Aus Häm in (s. 4. Hauptabt.) bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (NENOKI, ZALESKI, B. 34, 1002; KÜSTER, B. 35, 2953; A. 346, 23; WILLSTÄTTER, ASAHINA, A. 385, 198, 202; PILOTY, STOCK, A. 392, 221, 225, 237; P., ST., DORMANN, A. 406, 342, 359; H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 44, 3313; F., EISMAYER, B. 47, 1823; H. FISCHER, H. OBT, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934], S. 51); die nebeneinander entstehenden Basen werden durch fraktionierte Krystallisation ihrer Pikrate aus Äther getrennt (W., A.). Bei der Reduktion von Hämatorporphyrin (s. 4. Hauptabt.) mit Zinn und Zinnchlorür in rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (P., A. 366, 250; 377, 328; W., A., A. 385, 217; F., B., B. 44, 3314). Aus den bei der Reduktion von Hämatorporphyrin mit Zinkstaub und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad und nachfolgenden Neutralisation des Reaktionsgemisches ausgefallenen Zinksalzen beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 320° (P., A. 366, 268; 377, 334; P., HIRSCH, B. 45, 2597, 2600; vgl. a. P., MERZBACHER, B. 42, 3254). Durch Reduktion von Mesoporphyrin (s. 4. Hauptabt.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig auf dem Wasserbad (F., MEYER-BETZ, H. 82, 101; F., B., RÖSE, H. 84, 280).

Über die Bildung von 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol aus Abbauprodukten des Chlorophylls vgl. NENCKI, MARCHELEWSKI, *B.* 34, 1687; MAR., *J. pr.* [2] 65, 165; *Bio. Z.* 21, 548; 27, 255; W., A., A. 395, 223; WILLSTÄTTER, STOLL, Untersuchungen über Chlorophyll [Berlin 1913], S. 387. Aus β -[4.5-Dimethyl-pyrrol-(3)]-propionsäure durch Erhitzen im Kohlen-säure-Strom auf 230° (P., St., D., A. 406, 370). Durch Erwärmen von 2.3-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 160° (P., BLÖMER, *B.* 45, 3751).

Krystalle. F: 16—17° (WILLSTÄTTER, ASAHINA, A. 385, 203), ca. 16° (PILOTY, STOCK, A. 392, 237). Kp_{11-12} : 88° (W., A.); Kp_{13-15} : 87—88,5° (P., St.); Kp_{725} : 198° (W., A.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (W., A.). D₄²⁰: 0,915 (W., A.). Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in verd. Salzsäure (W., A.). — Färbt sich an der Luft rot und verharzt (W., A., A. 385, 204). Entfärbt Permanganat in schwefelsaurer Lösung rasch (W., A.). Liefert bei Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor bei 235—240° und anschließender Hydrierung in äther. Lösung in Gegenwart von Platinschwarz 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrolidin (S. 32) (W., A., A. 385, 207). Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von Platinschwarz: W., HATT, *B.* 45, 1478. Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung das bei 221,5° schmelzende Monoxim des Methyläthylmaleinsäureimids (Syst. No. 3202) und eine in Wasser unlösliche Verbindung (rote Krystalle), die bei 221° verpufft (P., St., A. 392, 238; vgl. W., A., A. 385, 206; P., A. 366, 254; P., QUITMANN, *B.* 42, 4699). Geht beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 210—220° in 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol über; mit Natriumäthylat entsteht 2.3-Dimethyl-4.5-di-äthyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* 45, 468, 470). Kondensiert sich bei kurzem Kochen mit Formaldehyd in wäbrig-alkoholischer Salzsäure oder mit Glyoxal in alkoh.

Salzsäure zu dem Hydrochlorid der Verbindung
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
 (Syst. No. 3484) (H. F., EISMAYER, *B.* 47, 2021, 2023); die gleiche Verbindung erhält man beim Erhitzen mit Perchloräthan in wäbrig-alkoholischer Kalilauge auf 185—200° (P., St., DORMANN, *B.* 47, 1126) oder beim Erwärmen mit Chloroform in wäbrig-alkoholischer Kalilauge (P., St., D., B. 47, 403); im letzten Fall entsteht außerdem Bis-[4.5-dimethyl-3-äthyl-pyrrol-(2)]-chlormethan. Über die Bildung von Farbstoffen aus 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol durch Umsetzung mit Perchloräthan oder Oxalsäurediäthylester vgl. P., St., D., B. 47, 403 Anm., 1127. Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 180—190° 2.3-Dimethyl-4-äthyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4282) (H. FISCHER, KROLLFFEIFFER, *H.* 83, 271; H. F., Priv.-Mitt.; vgl. ONDO, *G.* 55 [1925], 242). Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf unreines Hämopyrrol: GOLDMANN, MARCHELEWSKI, *H.* 43, 415; G., HETPER, MAR., *H.* 45, 177; MAR., RETTINGER, *H.* 54, 151; *Bio. Z.* 10, 441; MAR., *H.* 56, 317; 61, 276; 77, 247; LEYKO, MAR., *Bio. Z.* 22, 464. Die äther. Lösung von 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol gibt beim Schütteln mit diazotierter Sulfanilsäure in salzsaurer Lösung 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (H. F., B., *H.* 76, 483). — Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in saurer Lösung eine kirschrote Färbung, die allmählich in blautichiges Rot übergeht; mit 1.3.5-Trinitro-benzol erhält man eine dunkelrote Lösung, mit Pikrolonsäure eine in gelblichen Prismen kristallisierende Verbindung (W., A., A. 385, 204). Gibt mit Quecksilberchlorid eine Fällung (W., A., A. 385, 196; vgl. a. NENCKI, ZALESKI, *B.* 34, 1003).

Pikrat $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 125° (korr.) (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* 76, 483), 122,5° (PILOTY, STOCK, A. 392, 238), 121° (korr., bei langsamem Erhitzen) (WILLSTÄTTER, ASAHINA, A. 385, 204). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Äther, kaltem Alkohol und kaltem Benzol, leichter in Essigester und Aceton (W., A.). — Verbindung mit 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3\text{Cl}$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 126° (W., A., A. 385, 205). — Styphninsäures Salz $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_8\text{N}_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 136°, zersetzt sich bei 140° (W., A., A. 385, 205). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

6. 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol, α,β' -Dimethyl- β -äthyl-pyrrol, Kryptopyrrol $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Aus Bilirubin oder Bilirubinsäure (s. 4. Hauptabt.) bei längerem Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Eisessig (H. FISCHER, RÖSE, *B.* 45, 3277; *H.* 69, 287). Bei der Reduktion von Häm (s. 4. Hauptabt.) mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (F., BARTHOLOMÄUS, *B.* 45, 1981; F., EISMAYER, *B.* 47, 1823; PILOTY, STOCK, A. 392, 239; P., St., DORMANN, A. 406, 359). Durch Kochen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Hydrazinhydrat und Erhitzen des dabei erhaltenen öligen Hydrazons mit Natriumäthylat-Lösung in einer Stickstoff-Atmosphäre im Rohr auf 150—160° (KNORR, HESS, *B.* 44, 2765; 45, 2631; WILLSTÄTTER, ASAHINA, *B.* 44 3709). — Kp_{10} : 84° (W., A.); Kp_{11} : 84—85° (P., St.); Kp_{16} : 96°; Kp_{27} : 107°; Kp_{37} : 118° (K., H.,

B. 44, 2765); Kp_{710} : 197° (W., A.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (K., H.; W., A.). D_4^0 : 0,926; D_4^{20} : 0,913 (W., A.). Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr schwer löslich in Wasser; die wäbr. Lösung reagiert neutral (K., H.). Löslich in verd. Schwefelsäure mit grünstichgelber Farbe (P., St.). Die gelben Lösungen in verd. Säuren färben sich an der Luft dunkel (K., H.). — Liefert bei Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 240° und anschließender Hydrierung in Äther in Gegenwart von Platinmohr bei Zimmer-temperatur 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrolidin (W., A.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol oder beim Kochen seines Pikrats mit Essigester entstehen die entsprechenden Salze des Bis-[2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrols] (s. u.) (F., B. 48, 403). 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol reagiert mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung unter Bildung des bei 215—216° schmelzenden Monoxims des Methyläthylmaleinsäureimids (Syst. No. 3202) (W., A.; P., St.; F., B., B. 45, 1982; vgl. a. K., F.). Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 210—220° 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol (F., B., B. 45, 469); reagiert analog mit Natriumäthylat-Lösung (F., B., B. 45, 470). Kondensiert sich mit Formaldehyd in wäbrig-alkoholischer Salzsäure zu einem amorphen Produkt, das bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig in 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol übergeht (F., B., H. 83, 64). Liefert beim Erhitzen mit Phthalidsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 180—190° 2.4-Dimethyl-3-äthyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4282) (F., KROLLPFLEIFFER, H. 82, 269; F., Priv.-Mitt.; vgl. ODDO, G. 55 [1925], 242). Beim Schütteln der äther. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung erhält man das Hydrochlorid des 5-Phenylhydrazono-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenins (Syst. No. 3181) (GRABOWSKI, MARCHELEWSKI, B. 45, 454). Mit diazotierter Sulfanilsäure bildet sich 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (F., B., H. 77, 200). — Pikrat $C_8H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 138° (korr.) (W., A., B. 44, 3709), 137,5° (P., St., A. 392, 239), 139—140° (F., RÖSE, H. 89, 267). — Verbindung mit 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol. Prismen. F: 140° (W., A.). — Styphninsäures Salz. Prismen. F: 136° (unkorr.) (W., A.).

Dimeres 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol, Bis-[2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol], Bis-kryptopyrrol (Hämopyrrol e) $C_{16}H_{26}N_4 = (C_8H_{13}N)_2$. *B.* Die Salze erhält man aus Kryptopyrrol beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung oder besser beim Kochen des Pikrats in Essigester (H. FISCHER, B. 48, 402, 403; vgl. a. PILOTY, STOCK, A. 392, 236; P., St., DORMANN, A. 406, 348, 359; P., WILKE, B. 46, 1598). — Öl. Depolymerisiert sich oberhalb 200° unter Rückbildung von Kryptopyrrol (H. F.). — Pikrat $C_{16}H_{26}N_4 + C_6H_3O_7N_3$. Zinnoberröte Nadeln (aus Chloroform + absol. Äther). F: 148° (P., St.), 155° (H. F.). Sehr leicht löslich in heißem Chloroform, kaltem Alkohol und Essigester, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther (P., St.).

7. **3.4-Dimethyl-2-äthyl-pyrrol, β,β' -Dimethyl- α -äthyl-pyrrol** $C_8H_{13}N = CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus Aminoaceton-hydrochlorid und Diäthylketon bei monatelanger Einw. in 30%iger Kalilauge (PILOTY, HIRSCH, A. 395, 67). — Kp_{10} : 77—78°. — Pikrat $C_8H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 122,5°.

8. **2.3-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol, α,β -Dimethyl- α' -äthyl-pyrrol** $C_8H_{13}N = CH_3 \cdot C \text{---} CH$. *B.* Durch Erwärmen von 2.3-Dimethyl-5-äthyl-4-propionyl-pyrrol mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 1984). — Öl. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 210—220° 2.3-Dimethyl-4.5-diäthyl-pyrrol. Reagiert mit diazotierter Sulfanilsäure in salzsaurer Lösung unter Bildung von 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181).

9. **2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol, α,β' -Dimethyl- α' -äthyl-pyrrol** $C_8H_{13}N = CH_3 \cdot C \text{---} CH$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(3) bei der trocknen Destillation im Stickstoffstrom oder Wasserstoffstrom (KNOER, HESS, B. 44, 2763; 45, 2626 Anm. 1) oder durch Behandeln von 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit ca. 40%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HESS, WISSING, SUCHIER, B. 48, 1881) oder mit konz. Schwefelsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 77 194). Neben 2.4-Dimethyl-3.5-diäthyl-pyrrol beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-pyrrol (F., B., H. 77, 196) oder von Methyl-[2.4-dimethyl-pyrrol-(3)]-ketazin (F., B., B. 44, 3316; H. 77, 192; KNOER, HESS, B. 45, 2634) mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf ca. 210°. Bei der Reduktion von α,α -Bis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrrol-(2)]-äthan oder von α,α -Bis-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(2)]-äthan mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig auf dem Wasserbad (F., B., H. 87, 263, 265). — Chloroformähnlich riechendes Öl. Kp_{21} :

93—94°; $K_{p_{750}}$: 187—188° (korr.) (K., H., B. 44, 2763). — Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 210—220° 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (F., B., H. 80, 13), mit Natriumäthylat-Lösung unter gleichen Bedingungen 2.4-Dimethyl-3.5-diäthyl-pyrrol (F., B., H. 77, 195). Kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure unter Bildung von 3-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (F., B., B. 44, 3316; H. 77, 194). Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrolmagnesiumbromid mit Äthylbromid in Äther erhält man 2.4-Dimethyl-4.5-diäthyl-pyrrolenin(?) (S. 52) (H., W., S., B. 48, 1870, 1881). — 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag (K., H., B. 44, 2763).

10. **2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol, α,α' -Dimethyl- β -äthyl-pyrrol** $C_8H_{13}N = HC \text{---} C \cdot C_2H_5$. $CH_3 \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdot NH \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 210—220° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 80, 15). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester, zuletzt auf dem Wasserbad (HESS, WISSING, SUCHIER, B. 48, 1878). — $K_{p_{42}}$: 112°; $K_{p_{85}}$: 121° (H., W., S.). Färbt sich an der Luft braun (H., W., S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Pyridin, sehr schwer in Wasser (H., W., S.). — Kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure unter Bildung von 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.5-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181) (F., B.). 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrolmagnesiumjodid liefert mit Methyljodid in Äther 2.3.5-Trimethyl-3-äthyl-pyrrolenin und 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol (H., W., S.). — 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine karmoisinrote Färbung, mit Quecksilberchlorid eine Fällung (H., W., S.). Bildet ein gelbrotes amorphes Pikrat (H., W., S.).

11. **2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol, $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -Tetramethyl-pyrrol** $C_8H_{13}N = CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$. $CH_3 \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdot NH \cdot \overset{\overset{||}{C}}{C} \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von β,γ -Diacetyl-butan mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (CIAMICIAN, SILBER, R. A. L. [5] 21 I, 550; B. 45, 1543). Neben Tetramethylpyrazin in geringer Menge beim Aufbewahren von 3-Amino-butanon-(2)-hydrochlorid mit Methyläthylketon in verd. Alkalilauge im verschlossenen Gefäß (PILOTY, HIRSCH, A. 395, 69). Bei der Kondensation von 2.3.5-Trimethyl-pyrrol mit Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Reduktion des Reaktionsprodukts mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (H. FISCHER, RÖSE, H. 82, 394; F., BARTHOLOMÄUS, H. 83, 65). Bei der Destillation von β -[2.4.5-Trimethyl-pyrrol-(3)]-propionsäure unter gewöhnlichem Druck (F., R., H. 91, 190). Beim Erhitzen folgender Verbindungen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf Temperaturen zwischen 200° und 235°: 2.3.5-Trimethyl-pyrrol (F., B., H. 80, 10; F., RÖSE, H. 87, 45), β -[4.5-Dimethyl-pyrrol-(3)]-propionsäure (Syst. No. 3246) (F., B., H. 83, 67; F., R., B. 47, 796), 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol (F., B., H. 80, 13), 5-Brom-2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrol (F., B., H. 87, 269), 2.3.5-Trimethyl-4-acetyl-pyrrol (PLANCHER, ZAMBONINI, R. A. L. [5] 21 I, 599), 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester oder 3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (COLACICCHI, BERTONI, R. A. L. [5] 21 I, 654), Bis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrrol-(2)]-methan (F., B., H. 83, 62), Bis-[2.4-dimethyl-5-acetyl-pyrrol-(3)]-methan (F., B., H. 83, 58), α,α -Bis-[2.4-dimethyl-5-acetyl-pyrrol-(3)]-äthan (F., B., H. 83, 63), 2.3.4-Trimethyl-5-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol (Syst. No. 3366) (F., HAHN, H. 84, 255), 1.1'-Bis-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(2)]-toluol (F., R., H. 83, 57) oder Acetonpyrrol (Syst. No. 4028) (F., R., H. 82, 400). In geringer Menge beim Erhitzen von Bilirubinsäure (s. 4. Hauptabt.) mit Kaliummethylat-Lösung im Rohr auf ca. 220° (F., R., H. 89, 265). — Fäkalartig riechende Krystalle (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 110—111° (Co., B.), 111° (Pl., Z., R. A. L. [5] 21 I, 599), 111—112° (F., B., H. 80, 12), 114° (Cia., S.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (F., B., H. 80, 12) unter teilweiser Zersetzung (Cia., S.). Zersetzt sich beim Aufbewahren am Licht und an der Luft (F., B., H. 80, 12; Cia., S.; Co., B.; Pl., Z., R. A. L. [5] 21 I, 599). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (Cia., S.). — Reagiert mit Hydroxylamin in siedendem Alkohol unter Bildung von 3.4-Dimethyl-hexandion-(2.5)-dioxim (F., ZIMMERMANN, H. 89, 164). Gibt beim Erhitzen mit Chloroform und wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad 2.3.4.5-Tetramethyl-2(oder 3)-dienlormethyl-pyrrolenin und andere Produkte (Pl., Z., R. A. L. [5] 22 II, 713). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und wasserfreiem Kaliumcarbonat in wenig Methanol auf 110° 2.2.3.4.5(oder 2.3.3.4.5)-Pentamethyl-pyrrolenin (S. 51) und 1.2.2.3.4-Pentamethyl-5-methylen- Δ^2 -pyrrolin oder 1.3.3.4.5-Pentamethyl-2-methylen- Δ^4 -pyrrolin (S. 52) (Pl., Z., R. A. L. 22 II, 708). Setzt sich beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig im Rohr auf 180—190° zu 2.3.4-Trimethyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4282) um (F., KROLLEFFER, H. 82, 271; F., HAHN, H. 84, 256). Beim Behandeln von 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrolmagnesiumjodid mit Methyl-

jodid auf dem Wasserbad erhält man 2.2.3.4.5(oder 2.3.3.4.5)-Pentamethyl-pyrrolenin (S. 51) (PL., Z., R. A. L. [5] 22 II, 711). — Pikrat $C_9H_{15}N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbbraune Krystalle (aus Benzol), gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130° (F., R., H. 82, 400; CIA., S.), 128° (Zers.) (PL., Z., R. A. L. [5] 21 I, 600), 125—126° (PILOTY, HIRSCH, A. 395, 69). Unlöslich in Petroläther (CIA., S.). — Styphninsaures Salz. Rotbraune Nadeln. F: 159° (CIA., S.).

12. Granatenin $C_9H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

N-Methyl-granatenin $C_9H_{15}N = C_3H_5N \cdot CH_3$ (S. 180). $B.$ Aus $H_2C-CH-CH$
N-Methyl-pseudogranatolin (Syst. No. 3109) durch Erhitzen mit Eisessig $H_2C \begin{smallmatrix} \parallel \\ NH \end{smallmatrix} CH$
und konz. Schwefelsäure auf 180° (WILLSTÄTTER, WASER, B. 44, 3431). — D: 0,961. — Entfärbt Permanganat in schwefelsaurer Lösung. — $2C_9H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$.
Prismen (aus Wasser). F: 221° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. —
Pikrat. Krystalle. Zersetzt sich bei 286°. Schwer löslich.

N-Methyl-granatenin-hydroxymethylat $C_{10}H_{17}ON = C_9H_{15}N(CH_2) \cdot OH$ (S. 180). Die freie Base liefert bei der Destillation unter 10 mm Druck 5-Dimethylamino-cyclooctadien-(1.3?) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 130) (WILLSTÄTTER, WASER, B. 44, 3432); bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck entsteht dagegen 1-Dimethylamino-cyclooctadien-(1.3?) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 130) (W., W.). — Jodid $C_{10}H_{17}N \cdot I$. 1 Tl. löst sich in ca. 3 Tln. siedendem Wasser, in 20—25 Tln. Wasser von 20°; schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Chloroform.

6. Stammkerne $C_9H_{15}N$.

1. **2.4-Dimethyl-5-propyl-pyrrol** $C_9H_{15}N = \begin{matrix} CH_3 \cdot C & \text{---} & CH \\ & \parallel & \\ C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C & \cdot NH \cdot C & \cdot CH_3 \end{matrix}$. $B.$ Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-5-propyl-pyrrol-carbonsäure-(3) im Stickstoff- oder Wasserstoff-Strom (KNORR, HESS, B. 44, 2764; 45, 2626 Anm. 1). — Kp_{760} : 206—207°.

2. **2.5-Dimethyl-3-isopropyl-pyrrol** $C_9H_{15}N = \begin{matrix} HC & \text{---} & C \cdot CH(CH_3)_2 \\ & \parallel & \\ CH_3 \cdot C & \cdot NH \cdot C & \cdot CH_3 \end{matrix}$. $B.$ Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol-magnesiumjodid und Isopropyljodid bei 18-stündigem Kochen, neben anderen Verbindungen (PLANCHER, TANZI, R. A. L. [5] 23 II, 413). — Fest. Kp : 216—217°.

3. **3-Methyl-2.5-diäthyl-pyrrol** $C_9H_{15}N = \begin{matrix} HC & \text{---} & C \cdot CH_3 \\ & \parallel & \\ C_2H_5 \cdot C & \cdot NH \cdot C & \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. $B.$ Durch Erhitzen von 3-Methyl-2.5-diäthyl-4-propionyl-pyrrol mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H. FISCHER, EISMAYER, B. 47, 1827). — Kp_{15} : 94—95°. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumäthylat-Lösung auf 210° unter Druck 3-Methyl-2.4.5-triäthyl-pyrrol. Gibt mit 4-Diazobenzol-sulfonsäure-(1) 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-3-methyl-2.5-diäthyl-pyrrolenin (Syst. No. 3181). — Pikrat $C_9H_{15}N + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle. F: 90—91°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

4. **2.3.5-Trimethyl-3-äthyl-pyrrolenin** $C_9H_{15}N = \begin{matrix} HC & \text{---} & C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5 \\ & \parallel & \\ CH_3 \cdot C & \cdot N \cdot C & \cdot CH_3 \end{matrix}$. $B.$ Neben anderen Verbindungen aus 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-magnesiumjodid und Äthyljodid (PLANCHER, TANZI, R. A. L. [5] 23 II, 416), aus 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-magnesiumbromid und Äthylbromid (HESS, WISSING, SUCHIER, B. 48, 1872) oder aus 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-magnesiumjodid und Methyljodid (H., W., S., B. 48, 1879) in siedendem Äther. — Öl von charakteristischem pyridin- und mentholartigem Geruch. Kp_{760} : 155—156° (korr.); Kp_{15} : 53—54° (H., W., S.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in 24 Tln. Wasser von 25°, schwerer löslich in heißem Wasser (H., W., S.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung Oxalsäure (H., W., S.). — $C_9H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Undeutlich krystallinisch. F: 65—66° (H., W., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. — $2C_9H_{15}N + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln. F: 120—122° (H., W., S.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_9H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 195° (Zers.) (H., W., S.). Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{15}N + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Methanol). F: 199—200° (P., T.); zersetzt sich bei 188—190° (H., W., S.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Methanol, schwerer in Alkohol, schwer in Benzol und Ligroin (H., W., S.).

5. **2.3.4-Trimethyl-5-äthyl-pyrrol** $C_8H_{15}N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ C_2H_5 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. B. Durch Erhitzen von 2.3.4-Trimethyl-pyrrol mit Natriumäthylat auf 230° im Rohr (H. FISCHER, HAHN, H. 84, 259). — Öl. — Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 102° bis 104°.

6. **2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol, Phyllopyrrol, Hämopyrrol** d¹⁾ $C_8H_{15}N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. B. Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 2.3.5-Trimethyl-pyrrol oder von Natriummethylat-Lösung auf 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol oder 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol im Rohr bei 210—220° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 468, 469). Aus 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol durch Einw. von Formaldehyd und wäBrig-alkoholischer Salzsäure und Reduktion des Kondensationsprodukts mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (F., BA., H. 83, 64). Neben 2.3.5-Trimethyl-3-äthyl-pyrrolenin durch Einw. von Methyljodid auf 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-magnesiumjodid in siedendem Äther (HESS, WISSING, SUCHIER, B. 48, 1879, 1881). Durch Erhitzen von 2.3.5-Trimethyl-4-acetyl-pyrrol mit Natriumäthylat-Lösung auf 210—225° im mit Stickstoff gefüllten Rohr (COLACIOCHI, R. A. L. [5] 21 I, 492). Aus dem Azin des 2.3.5-Trimethyl-4-acetyl-pyrrols durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 200—225° (C., R. A. L. [5] 21 I, 493; vgl. F., BA., H. 77, 198). Durch Erhitzen von 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 215—230° (C., BERTONI, R. A. L. [5] 21 I, 656). Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von Häm in mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Eisessig (WILLSTÄTTER, ASAHINA, A. 385, 198, 212; F., BA., B. 45, 467; F., EISMAYER, B. 47, 1824; PILOTY, STOCK, A. 392, 240; P., ST., DORMANN, A. 406, 360, 362, 363; vgl. P., QUITMANN, B. 42, 4693), beim Erhitzen von Häm in mit Kalium-methylat-Lösung auf 220—250° unter Druck (F., RÖSE, H. 87, 42; B. 47, 796), beim Erhitzen von Porphyrinogen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 230° (F., BA., B. 46, 514; F., BA., R., H. 84, 276), bei der Reduktion von Mesoporphyrin mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig (F., BA., R., H. 84, 280) und bei der Reduktion von Hämatorporphyrin mit Zinn und Salzsäure (W., A., A. 385, 217). Neben β -[2.4.5-Trimethyl-pyrrol-(3)]-propionsäure beim Erhitzen von Bilirubin mit Kaliummethylat-Lösung auf 210—220° unter Druck (F., R., H. 89, 269). Über Bildung von Phyllopyrrol aus Abbauprodukten des Chlorophylls s. W., A., A. 385, 221.

Platten (durch Sublimation unter vermindertem Druck), Blätter (aus Petroläther). F: 69° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 468; PILOTY, STOCK, DORMANN, A. 406, 362), 66—67° (WILLSTÄTTER, ASAHINA, A. 385, 213; COLACIOCHI, BERTONI, R. A. L. [5] 21 I, 656). Kp₇₆₀: 213°; Kp₁₂: 92—93° (W., A.); Kp₁₇: 100° (HESS, WISSING, SUCHIER, B. 48, 1881). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Petroläther, unlöslich in Wasser; löslich in verd. Schwefelsäure mit gelber Farbe (P., ST., D.). Gibt mit Kalium unter Wasserstoff-Entwicklung ein krystallinisches Kaliumsalz (W., A.). — Färbt sich an der Luft zunächst rot und geht dann in ein braunes Öl, später in ein Harz über (W., A.). Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxid und Schwefelsäure Methyläthylmaleinsäure-imid (F., RÖSE, H. 82, 404). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor auf 250° und nachfolgenden Behandeln mit Wasserstoff und Platinschwarz 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrolidin (W., A., A. 385, 215). Beim Kochen des Pikrats mit Essigester erhält man das Pikrat des dimeren 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrols (s. u.) (F., B. 48, 404).

Pikrat $C_8H_{15}N + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Äther oder Essigester). F: 105—106° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 83, 65), 104—105° (PILOTY, STOCK, DORMANN, A. 406, 362), 101—103° (COLACIOCHI, R. A. L. [5] 21 I, 492). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Essigester, schwer in Äther (P., ST., D.).

Dimeres 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol, Bis-[2.3.5-trimethyl-4-äthyl-pyrrol] $C_{16}H_{30}N_2$. B. Das Pikrat entsteht aus dem Pikrat des 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrols beim Kochen mit Essigester; man erhält die freie Base durch Behandeln des Pikrats mit Natronlauge (H. FISCHER, B. 48, 404). — Öl. Geht bei der Destillation im Vakuum bei ca. 150° wieder in das monomere 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol über. — Pikrat $C_{16}H_{30}N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol oder aus Chloroform + Petroläther). F: 148° (korr.).

7. **2.2.3.4.5 (oder 2.3.3.4.5) - Pentamethyl-pyrrolenin** $C_9H_{15}N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 180). B. Neben Pentamethyl-methylen-

¹⁾ Hämopyrrol g von PILOTY, STOCK, DORMANN (A. 406, 363) ist ebenfalls mit Phyllopyrrol zu identifizieren (vgl. H. FISCHER, B. 48, 402).

pyrrolin (s. u.) durch Erhitzen von 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Methanol im Rohr auf 110° (PLANCHER, ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] 22 II, 708). Durch Einw. von Methyljodid auf 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol-magnesiumjodid (P., Z., *R. A. L.* [5] 22 II, 711). — Flüssigkeit von erfrischendem menthol- und campherartigem Geruch. K_p : 160—162°; $K_{p_{75}}$: 88—90°. — Pikrat $C_9H_{15}N + C_6H_5O_7N_3$. Hellgelb. F: 168—169°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2.3.4.5 - Tetramethyl - 2 (oder 3) - dichlormethyl - pyrrolenin $C_8H_{13}NCl_2 =$
 $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot C \equiv C(CH_3) \cdot CHCl_2$. B. Aus 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol
 $CH_3 \cdot \overset{|}{C} : N \cdot \overset{|}{C}(CH_3) \cdot CHCl_2$ oder $CH_3 \cdot \overset{|}{C} : N \cdot \overset{|}{C} \cdot CH_3$
 und Chloroform in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PLANCHER, ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] 22 II, 713). — Krystalle (aus Petroläther). F: 86—87°. Riecht mentholartig. — Liefert mit salpetriger Säure eine in gelblichen Schuppen kristallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 155°. Liefert beim Erhitzen im Rohr mit verd. Alkohol 5-Chlor-2.3.4.6-tetramethylpyridin, mit Natriumäthylat-Lösung 5-Äthoxy-2.3.4.6-tetramethylpyridin. — Pikrat. Orangegelb. F: ca. 189°. Unlöslich in Alkohol.

8. 2.2.3.4-Tetramethyl-5-methylen- Δ^3 -pyrrolin oder 3.3.4.5-Tetramethyl-2-methylen- Δ^4 -pyrrolin $C_9H_{15}N =$
 $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot C \equiv C(CH_3)_2$
 $CH_2 : \overset{|}{C} \cdot NH \cdot \overset{|}{C}(CH_3)_2$ oder $CH_3 \cdot \overset{|}{C} \cdot NH \cdot \overset{|}{C} : CH_3$

1.2.2.3.4 - Pentamethyl - 5 - methylen - Δ^3 - pyrrolin oder 1.3.3.4.5 - Pentamethyl-2-methylen- Δ^4 -pyrrolin $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_4C_4(:CH_2)N \cdot CH_3$ (S. 180). B. Beim Erhitzen von 2.3.5-Trimethyl-pyrrol mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Methanol im Rohr auf 140° (PLANCHER, RAVENNA, *R. A. L.* [5] 22 II, 707). Neben 2.2.3.4.5(oder 2.3.3.4.5)-Pentamethyl-pyrrolenin (S. 51) beim Erhitzen von 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Methanol im Rohr auf 110° (P., ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] 22 II, 708). — Riecht süßlich, schwach geraniumartig. — Hydrochlorid. Sehr zerfließlich. F: ca. 125°; zersetzt sich bei 200° (P., Z.). — $C_{10}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Schuppen (aus verd. Salzsäure). F: 101—102°; zersetzt sich bei 220° (P., Z.). — Pikrat $C_{10}H_{17}N + C_6H_5O_7N_3$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 148° (P., Z.).

7. Stammkerne $C_{10}H_{17}N$.

1. 2.5-Dipropyl-pyrrol $C_{10}H_{17}N =$
 $HC \text{---} CH$
 $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot \overset{|}{C} : NH \cdot \overset{|}{C} \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Neben
 anderen Verbindungen bei der Einw. von Propyljodid auf Pyrrolmagnesiumjodid (ODDO, MAMELI, *G.* 44 II, 174). — $K_{p_{15}}$: 123—126°.

2. 2.3.5(?) - Triäthyl-pyrrol $C_{10}H_{17}N =$
 $HC \text{---} C \cdot C_2H_5$
 $C_2H_5 \cdot \overset{|}{C} : NH \cdot \overset{|}{C} \cdot C_2H_5$ (?) (vgl. S. 181). B.
 Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Äthyljodid auf Pyrrolmagnesiumbromid (ODDO, MAMELI, *G.* 44 II, 172). — Gelbliches Öl. K_p : 200—205°. — Reagiert mit Kalium und mit Äthylmagnesiumbromid.

3. 2.3.5-Trimethyl-4-propyl-pyrrol $C_{10}H_{17}N =$
 $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$
 $CH_3 \cdot \overset{|}{C} : NH \cdot \overset{|}{C} \cdot CH_3$. B.
 Durch Erhitzen von 2.3.5-Trimethyl-pyrrol mit Natriumpropylat-Lösung auf 210—220° (H. FISCHER, BARTHELOMÄUS, *H.* 80, 13). — Pikrat $C_{10}H_{17}N + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 90—91°.

4. 2.x.x-Trimethyl-5-isopropyl-pyrrolenin $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_3C_4HN \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch Einw. von Methyljodid auf 2-Methyl-5-isopropyl-pyrrol-magnesiumjodid, neben anderen Produkten (PLANCHER, TANZI, *R. A. L.* [5] 23 II, 416). — Pikrat $C_{10}H_{17}N + C_6H_5O_7N_3$. F: 121—122°.

5. 2.4 - Dimethyl - 4.5 - diäthyl - pyrrolenin (?) $C_{10}H_{17}N =$
 $(C_2H_5)_2(CH_3)C \text{---} CH$
 $C_2H_5 \cdot \overset{|}{C} : N \cdot \overset{|}{C} \cdot CH_3$ (?). B. Bei der Einw. von Äthylbromid auf 2.4-Dimethyl-5-äthylpyrrol-magnesiumbromid in Äther (HESS, WISSING, SUCHER, *B.* 48, 1881). — $K_{p_{25}}$: 70—73°; $K_{p_{75}}$: 173°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, schwer in kaltem Wasser (0,1 g in

10 cm³ Wasser von 22°, noch schwerer in heißem Wasser. — C₁₀H₁₇N + HCl + AuCl₃ + $\frac{1}{2}$ C₆H₆O. Prismen (aus Alkohol). F: 215° (Zers.). — C₁₀H₁₇N + 2HgCl₂. Nadeln (aus Wasser). F: 115°. — 2C₁₀H₁₇N + 2HCl + PtCl₄. Orangefarbenes Krystallpulver. F: 169° (Zers.). — Pikrat C₁₀H₁₇N + C₆H₃O₇N₃. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Verfärbt sich bei 160°, schmilzt bei 190°.

6. **2.3-Dimethyl-4.5-diäthyl-pyrrol** C₁₀H₁₇N = $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Aus

2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 470) und aus 2.3-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol (F., B., B. 45, 1984) beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 210—220°. — Pikrat C₁₀H₁₇N + C₆H₃O₇N₃. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 106—107° (F., B., B. 45, 1985).

7. **2.4-Dimethyl-3.5-diäthyl-pyrrol** C₁₀H₁₇N = $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Aus

2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 470) und aus 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol (F., BA., H. 77, 195) beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 210—220°. Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Natriumäthylat-Lösung auf 150—170° (COLACICCHI, BERTONI, R. A. L. [5] 21 II, 454). Aus dem Azin des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 200—220°, neben 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol (F., BA., H. 77, 192). Beim Erhitzen von 3.5-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2)-äthylester mit Natriumäthylat-Lösung auf 220° (C., BE., R. A. L. [5] 21 II, 451). — Fast farbloses Öl von thymolähnlichem Geruch. Kp₂₂: 112—114° (C., BE.). — Pikrat C₁₀H₁₇N + C₆H₃O₇N₃. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 89—90° (F., BA., H. 77, 193), 92° (C., BE.).

8. **2.5-Dimethyl-3.4-diäthyl-pyrrol** C₁₀H₁₇N = $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Durch

Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 220—230° (COLACICCHI, BERTONI, R. A. L. [5] 21 II, 521). — Campherartig riechendes Öl. — Pikrat C₁₀H₁₇N + C₆H₃O₇N₃. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 102° bis 103°.

9. **3.4-Dimethyl-2.5-diäthyl-pyrrol (?)** C₁₀H₁₇N = $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (?). B.

Durch Erhitzen von Diäthylketazin mit Zinkchlorid auf 220—230° im Wasserstoff-Strom (PILOTY, B. 43, 497; vgl. WILLSTÄTTER, ASAHINA, A. 385, 195). — Gelbliches Öl. Kp₅₅: 133—135°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser; ziemlich schwer löslich in Mineralsäuren (P.). — Färbt sich an der Luft erst braun, dann grün (P.). Gibt mit Kalium in siedendem Toluol eine Kaliumverbindung (P.). Gibt kein Pikrat (P.).

1-Acetyl-3.4-dimethyl-2.5-diäthyl-pyrrol(?) C₁₂H₁₉ON = CH₃·CO·NC₄(C₂H₅)₂(CH₃)₂(?). B. Durch Erhitzen von 3.4-Dimethyl-2.5-diäthyl-pyrrol(?) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PILOTY, B. 43, 498). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp₈₈: 180—184°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

8. Stammkerne C₁₁H₁₉N.

1. **3-Methyl-2.4.5-triäthyl-pyrrol** C₁₁H₁₉N = $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. B. Durch

Erhitzen von (rohem) 3-Methyl-4-äthyl-pyrrol oder von 3-Methyl-2.5-diäthyl-pyrrol mit Kaliumäthylat-Lösung auf 210° unter Druck (H. FISCHER, EISMAYER, B. 47, 1825, 1827). — Kp₁₈: 104—110°. — Pikrat C₁₁H₁₉N + C₆H₃O₇N₃. Krystalle (aus Alkohol). F: 103°.

2. **2.3.4.5-Tetramethyl-2 (oder 3)-isopropyl-pyrrolenin** C₁₁H₁₉N = $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Durch Einw. von Isopropyljodid auf 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol-magnesiumjodid in Äther (PLANCHER, TANZI, R. A. L. [5] 23 II, 414). — Riecht mentholartig. — Pikrat C₁₁H₁₉N + C₆H₃O₇N₃. F: 152—153°.

9. **2.5-Dimethyl-2.3 (oder 3.3)-diisopropyl-pyrrolenin** C₁₂H₂₁N =

$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$.

a) Dimethyl-diisopropyl-pyrrolenin, dessen Pikrat bei 173—174° schmilzt. B. Neben einem Isomeren (S. 64) und 2.5-Dimethyl-3-isopropyl-pyrrol bei der Einw. von Isopropyljodid auf 2.5-Dimethyl-pyrrol-magnesiumjodid (PLANCHER, TANZI, R. A. L. [5] 23 II, 414). — Riecht erfrischend, schwach nicotinartig. — Pikrat C₁₂H₂₁N + C₆H₃O₇N₃. Krystalle (aus Alkohol). F: 173—174°.

b) Dimethyl-diisopropyl-pyrrolenin, dessen Pikrat bei 107° schmilzt. *B. s. S. 53.* — Riecht campherartig. — Pikrat $C_{12}H_{21}N + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). *F:* 107° (*Pl.*, *T.*, *R. A. L.* [5] 23 II, 414).

10. 2.3.5(?) -Tripropyl-pyrrol $C_{13}H_{23}N = \begin{array}{c} HC - C \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \quad | \\ C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ (?). *B.*
Neben 2-Propyl-pyrrol und 2.5-Dipropyl-pyrrol bei der Einw. von Propyljodid auf Pyrrolmagnesiumbromid (ODDO, MAMELI, *G.* 44 II, 174). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{15} : 150° bis 160°.

D. Stammkerne $C_n H_{2n-5} N$.

1. Pyridin $C_5H_5N = \begin{array}{c} \diagup \\ N \end{array}$ (*S. 181*).

Vorkommen und Bildung.

Pyridin findet sich im Kaffeeöl, dem Wasserdampf-Destillat frisch gerösteten Kaffees (BERTRAND, WEISWEILLER, *C. r.* 157, 212; *Bl.* [4] 15, 94; *C.* 1914 I, 789). — Pyridin entsteht beim Durchleiten eines mit Wasserstoff verdünnten Gemisches von Acetylen und Ammoniak durch Röhren aus MARQUARDTScher Masse bei 650° (*R. MEYER, WESCHE, B.* 50, 434); auf analoge Weise aus Acetylen und Cyanwasserstoff bei 800–950° (*MRY., TANZEN, B.* 46, 3195). Beim Kochen von Glutaraldehyd-dioxim mit Mineralsäuren (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* 46, 110). In sehr geringer Menge bei der Hydrolyse von Casein mit Salzsäure (*D:* 1,19) in Gegenwart von Methylnal auf dem Wasserbad und nachfolgenden Destillation über gebranntem Kalk (PICTET, CHOU, *B.* 49, 377; *C. r.* 162, 128). — Zur Gewinnung von Pyridin aus Steinkohlenteer vgl. a. HATCHER, SKERROW, *Am. Soc.* 39, 1939. Spuren von Wasser werden aus Pyridin durch längeres Aufbewahren über Ätzkali und Destillation unter Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit (vgl. z. B. WALDEN, CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* 55, 321; LOCKEMANN, *B.* 43, 2224) oder durch tagelange Elektrolyse (v. HEVESY, *Z. El. Ch.* 16, 673) entfernt.

Physikalische Eigenschaften.

E: —42° (*WAGNER, ZERNER, M.* 31, 835; *TIMMERMANS, C.* 1911 II, 1015; *JAEGER, Z. anorg. Ch.* 101, 156). Kp_{760} : 115,5° (*TL., C.* 1910 II, 442; 1911 II, 1015); Kp_{737} : 115,4° (*MATHEWS, KRAUSE, BOHNSON, Am. Soc.* 39, 403); Kp_{738} : 114,3° (*WILCOX, J. phys. Chem.* 14, 584). — D_4^{20} : 1,0030 (*TL., C.* 1910 II, 442; 1912 II, 472); D_4^{20} : 0,9819 (*BRAMLEY, Soc.* 109, 40); D_4^{20} : 0,9773 (*SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKI, JK.* 47, 851); D_4^{20} : 0,8897 (*BASKOW, JK.* 50, 616). D_4 zwischen —79° (unterkühlt; 1,078) und 92,5° (0,904): *JAEGER, Z. anorg. Ch.* 101, 156; zwischen 0° (1,0014) und 100° (0,9050): *FAUST, Ph. Ch.* 79, 104; zwischen 0° (1,0013) und 110° (0,8900): *BR., Soc.* 109, 436; zwischen 9° und 75°: *SCHWERS, J. Chim. phys.* 9, 52. — Viskosität (in g/cmsec) bei 25°: 0,00878 (*MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, Soc.* 101, 1013), 0,00889 (*SSACHANOW, Ph. Ch.* 83, 133), 0,00891 (*SS., PRSCHEBOROWSKI, JK.* 47, 851); bei 110°: 0,00367 (*BASKOW, JK.* 50, 616). Viskosität zwischen 0° (0,0133) und 100° (0,0040 g/cmsec): *FAUST, Ph. Ch.* 79, 103; zwischen 0° (0,0132) und 110° (0,00385 g/cmsec): *BR., Soc.* 109, 438. Oberflächenspannung zwischen —79° (48,9 dyn/cm) und 92,5° (27,5 dyn/cm): *JAEGER*; bei 13°, 49° und 80°: *WORLEY, Soc.* 105, 278. Zur Oberflächenspannung vgl. a. *MORGAN, SCHWARTZ, Am. Soc.* 33, 1043. — Spezifische Wärme bei 21°: 0,391 cal/g (*MATHEWS, KRAUSE, BOHNSON, Am. Soc.* 39, 409); zwischen 0° und 20°: 0,395 cal/g, zwischen 0° und 100°: 0,411 cal/g (*BR., Soc.* 109, 507). Krysoskopische Konstante: 4,97 (für 1 kg Lösungsmittel) (*BECKMANN, WAENTIG, Z. anorg. Ch.* 67, 32). Ebullioskopische Konstante: 2,69 (für 1 kg Lösungsmittel) (*VAN SCHERPENBERG, R.* 35, 356). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Pyridin-Dampf bei verschiedenen Drucken und Temperaturen: *PURVIS, Soc.* 97, 694; *HERRMANN, C.* 1919 III, 758; von Pyridin in Wasser: *HANTZSCH, B.* 44, 1821; *BALY, RICE, Soc.* 103, 97; *BALY, TRYBORN, Soc.* 107, 1128; *C.* 1916 II, 120; in Alkohol: *HA.; BALLY, T.*; in Chloroform: *HA.; HERRM.*; in Säuren: *BALY, T.* Absorption von Röntgenstrahlen: *AURÉN, C.* 1917 II, 519. — Dielekt.-Konst. ($\lambda = 60$ cm) bei 18,5°: 12,4 (*DOBROSSERDOW, JK.* 43, 129; *C.* 1911 I, 955). Dielekt.-Konst. ($\lambda = \infty$) bei 50°: 11,4, bei 80°: 10,6, bei 114°: 9,5 (*CAUWOOD, TURNER, Soc.* 107, 281). Über elektrische Leitfähigkeit vgl. z. B. v. *HEVESY, Z. El. Ch.* 16, 672; *PEARCE, J. phys. Chem.* 19, 28. Elektrische Doppelbrechung: *LEISER, Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70; vgl. a. *LIPPMANN, Z. El. Ch.* 17, 19. — Magnetische Suszeptibilität: *PASCAL, Bl.* [4] 7, 23; 9, 84; *A. ch.* [8] 19, 59; *QUARTAROLI, G.* 46 I, 375. Magnetische Doppelbrechung: *COTTON, MOUTON, A. ch.* [8] 19, 175; 26, 220. Elektroosmose: *COEHN, RAYDT, Ann. Phys.* [4] 30, 789.

Pyridin in Mischung und als Lösungsmittel.

Adsorption von Pyridin aus wäßr. Lösung an Kohle, Wolle und an Gemischen beider: LACHS, *Ph. Ch.* **91**, 161.

Wasserfreies Pyridin löst bei 22° und 750 mm etwa 0,04 Tle. Schwefelwasserstoff (SCHNEIDER, *B.* **49**, 1639). Lösungsvermögen von Pyridin für Bariumjodid bei 25°: v. HEVESY, *Z. El. Ch.* **16**, 672; für Kaliumrhodanid: WAGNER, ZERNER, *M.* **31**, 839; für Kupfersalze organischer Säuren: GATES, *J. phys. Chem.* **15**, 101; für Zirkonchlorid bei 19°: CHAUVENET, *C. r.* **158**, 128; für verschiedene anorganische und organische Substanzen: NELSON, *Am. Soc.* **35**, 660. Lösungsvermögen von Pyridin-Wasser-Gemischen für Kaliumsulfat bei 25°: FOX, GAUGE, *Soc.* **97**, 381; von Pyridin und Pyridin-Wasser-Gemischen für Helianthin: DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1378; von Pyridin und 50%igem wäßr. Pyridin für verschiedene organische Substanzen: DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400. Verteilung von Pyridin zwischen Benzol und Wasser: v. GEORGIEVICS, *M.* **36**, 403; *Ph. Ch.* **90**, 57; zwischen Benzol und 9,6n-Schwefelsäure in Abwesenheit und in Gegenwart von Phenol: HATCHER, SKIRROW, *Am. Soc.* **39**, 1942; SK., BINMORE, *Am. Soc.* **40**, 1441. — Kryoskopisches Verhalten von Pyridin in Wasser: KORNFIELD, *M.* **36**, 865. Zum kryoskopischen Verhalten in konz. Schwefelsäure vgl. ODDO, SCANDOLA, *G.* **40** II, 201. Kryoskopisches Verhalten von Pyridin und Pyridin-Wasser-Gemischen in Äthylenbromid, Formamid, Urethan und Anilin: K., *M.* **36**, 872; von Resorcin in Pyridin-Benzol-Gemischen: MÜCHIN, *Z. El. Ch.* **18**, 760. Thermische Analyse der binären Systeme mit Cuprichlorid, Cupriacetat, Mercurihalogeniden, Mercuricyanid, Aluminiumbromid, Bleihalogeniden und Kobaltchlorid s. bei den additionellen Verbindungen, S. 59 ff. Thermische Analyse des Systems mit Methyljodid: WRÓCZYŃSKI, GUYE, *J. Chim. phys.* **8**, 207. Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzol (Eutektikum bei ca. —57° und ca. 73 Mol.-% Pyridin): HATCHER, SKIRROW, *Am. Soc.* **39**, 1948; mit Naphthalin (Eutektikum bei ca. —41° und ca. 95 Mol.-% Pyridin): H., SK., *Am. Soc.* **39**, 1957. Thermische Analyse der binären Systeme mit Phenol, 2-Chlor-phenol, o-Kresol, p-Kresol, Benzoesäure s. bei den additionellen Verbindungen, S. 67, 68. Thermische Analyse des Systems mit Kaliumrhodanid: WAGNER, ZERNER, *M.* **31**, 839; mit p-Nitroso-dimethylanilin s. bei den additionellen Verbindungen, S. 69. — Zur Erniedrigung des Siedepunkts von Pyridin durch Wasser vgl. WILCOX, *J. phys. Chem.* **14**, 585. Ebullioskopisches Verhalten von Diäthylamin-hydrochlorid und Triäthylamin-hydrochlorid in Pyridin: TURNER, POLLARD, *Soc.* **105**, 1768. — Dichte wäßr. Lösungen zwischen 11° und 74°: SCHWERS, *J. Chim. phys.* **8**, 694; **9**, 52. Dichte einiger binärer Gemische von Pyridin mit Jod und Naphthalin bei 18°: DAWSON, *Soc.* **107**, 1046. Dichte und Viscosität von Lösungen von Silbernitrat in Pyridin und in Pyridin + Anilin bei 25°: SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKI, *Ж.* **47**, 853; *C.* **1916** I, 1006; in einem Gemisch von Pyridin und Acetonitril: SS., RABINOWITSCH, *Ж.* **47**, 862; *C.* **1916** I, 1006. Dichte und Viscosität von binären Gemischen von Pyridin mit Phenol zwischen 10° und 110°: BRAMLEY, *Soc.* **109**, 40; mit 2-Chlor-phenol, o-Kresol, m-Kresol und p-Kresol zwischen 0° und 110°: BR., *Soc.* **109**, 436; mit 2-Nitro-phenol zwischen 30° und 80°: BR., *Soc.* **109**, 459; mit Essigsäure bei 25°: SS., *Ph. Ch.* **83**, 133; mit Wasser, Essigsäure und Äthylacetat zwischen 0° und 70° bzw. 55°: MATHEWS, COOKE, *J. phys. Chem.* **18**, 567; mit Benzoesäure zwischen 110° und 140°: BASKOW, *Ж.* **50**, 616; *C.* **1923** III, 1026; mit Wasser, Essigsäure und Anilin bei verschiedenen Temperaturen: FAUST, *Ph. Ch.* **79**, 99. Dichte und Viscosität eines äquimolekularen Gemisches mit Allylsenföhl bei 25°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, *Ж.* **44**, 1975; *C.* **1913** I, 767. — Geschwindigkeit der Diffusion von Pyridin in Methanol: SVEDBERG, ANDREEN-SVEDBERG, *Ph. Ch.* **76**, 153; THOVERT, *C. r.* **150**, 270; in Wasser und Methanol: TH., *Ann. Physique* [9] **2**, 419; in Alkohol: ÖHOLM, *C.* **1913** I, 1650. Osmotischer Druck der Pyridin-Lösungen (an Kautschukmembranen) von Lithiumchlorid, Silbernitrat und Rohrzucker: WILCOX, *J. phys. Chem.* **14**, 590; KOENIG, *J. phys. Chem.* **22**, 475; von verschiedenen anorganischen und organischen Substanzen: NELSON, *Am. Soc.* **35**, 663. Oberflächenspannung einiger Gemische mit Essigsäure zwischen 12° und 76°: WORLEY, *Soc.* **105**, 277. — Wärmetönung beim Lösen von Silbernitrat, Silberrhodanid, Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid und deren Additionsverbindungen mit Pyridin in Pyridin und spezifische Wärme der entstandenen Lösungen: MATHEWS, KRAUSE, BOHNSON, *Am. Soc.* **39**, 409. Wärmetönung beim Mischen von Pyridin mit 2-Chlor-phenol, o-Kresol und m-Kresol und spezifische Wärme der entstandenen Gemische: BRAMLEY, *Soc.* **109**, 506, 512.

Brechungsindices wäßr. Lösungen: SCHWERS, *J. Chim. phys.* **8**, 694; methylalkoholischer Lösungen: SVEDBERG, ANDREEN-SVEDBERG, *Ph. Ch.* **76**, 152. — Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Ammoniumjodid, Zinkjodid, Quecksilberjodid und Pyridin-hydrobromid in Pyridin bei 25°: SSACHANOW, *Ph. Ch.* **83**, 149; von Alkalihalogeniden und -rhodaniden in Pyridin bei 18°: OTTIKER, zit. bei KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1387; PEARCE, *J. phys. Chem.* **19**, 30; von Ammoniumrhodanid, Kupfer-, Cadmium-, Quecksilber- und Kobaltsalzen in Pyridin: P., *J. phys. Chem.* **19**, 35. Elektrische Leitfähigkeit von Silbernitrat in Pyridin bei 0°, 25° und 50°: P., *J. phys. Chem.* **19**, 29; bei 25°: GIBBONS, GETMAN, *Am. Soc.* **36**, 1639; von

Silbernitrat in Pyridin und in Pyridin + Anilin bei 25°: SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKI, *Ж.* **47**, 853; *C.* **1916 I**, 1006; in einem Gemisch von Pyridin und Acetonitril bei 25°: SS., RABINOWITSCH, *Ж.* **47**, 862; *C.* **1916 I**, 1006. Elektrische Leitfähigkeit von Silbersalzen, Kupferacetat und Bleinitrat in Pyridin bei 25°: MATHEWS, JOHNSON, *J. phys. Chem.* **21**, 297; von Natriumbromid, Kupferacetat, Nickel- und Kobaltnitrat in wäBr. Pyridin-Lösungen bei 25°: ROSSI, *G.* **43 II**, 657; von Molybdänpentachlorid in Pyridin bei 18°: LLOYD, *J. phys. Chem.* **17**, 594; von Wolframhexachlorid in Pyridin bei 18°: A. FISCHER, *Z. anorg. Ch.* **81**, 182. Elektrische Leitfähigkeit von Triphenylmethylbromid in Pyridin bei 25°: HANTZSCH, K. H. MEYER, *B.* **43**, 337; von Gemischen von Pyridin mit Essigsäure bei 25°: SS., *Ph. Ch.* **83**, 134; **87**, 446; mit Essigsäure und Propionsäure bei 25° und 99°: SS., *Ж.* **43**, 527, 540; *C.* **1911 II**, 418; mit Benzoessäure zwischen 0° und 250°: BASKOW, *Ж.* **46**, 1703; *C.* **1915 II**, 149; von Pyridin-Kaliumformiat- und Pyridin-Anilin-Gemischen in Essigsäure bei 25°: SS., *Ph. Ch.* **87**, 446. Zur elektrischen Leitfähigkeit von Pyridin-Wasser- und Pyridin-Phenol-Gemischen vgl. KORNFELD, *M.* **36**, 941. Überführungszahlen von Silbernitrat in Pyridin: GIBBONS, GETMAN, *Am. Soc.* **36**, 1643; in Pyridin-Anilin-Gemischen: SS., GRINBAUM, *Ж.* **47**, 1781; *C.* **1916 II**, 305. Potential von Silber-Elektroden in Pyridin: GL., GE., *Am. Soc.* **36**, 1646; SS., GR., *Ж.* **48**, 1800; *C.* **1923 I**, 1473; MORTIMER, PEARCE, *J. phys. Chem.* **21**, 284. Zerstäubungselektrizität von wäBrigen und wäBrig-alkoholischen Lösungen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 242. — Wärmetönung bei der Neutralisation von Pyridin mit Essigsäure in verschiedenen Lösungsmitteln: MATHEWS, *Am. Soc.* **33**, 1300.

Einfluß von Pyridin auf die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers in verd. Salzsäure: WATERMAN, *C.* **1918 I**, 706. Umsetzungen zwischen Metallen und Kupfersalzen in Pyridin: GATES, *J. phys. Chem.* **15**, 108. Pyridin hemmt die photochemische Oxydation von Natriumsulfit-Lösungen (MATHEWS, WEEKS, *Am. Soc.* **39**, 639, 644). Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion von Trichloressigsäure mit Trimethyläthylen in Benzol bei 25° und 50°: TIMOFEEJEW, KRAWZOW, *Ж.* **48**, 989; *C.* **1923 III**, 831. Katalytische Wirkung auf die Kohlendioxyd-Abspaltung aus d-Camphocarbonsäure in m-Xylol und Acetophenon: BREDIG, *Z. El. Ch.* **24**, 287.

Chemisches Verhalten.

Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung Piperidin (SKITA, MEYER, *B.* **45**, 3592). Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin in salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur entsteht Piperidin; bei längerer Reduktion bei 50° erhält man hauptsächlich n-Pentan und Ammoniak (SK., BRUNNER, *B.* **49**, 1598, 1600). Bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer Blei-Kathode erhält man neben viel Piperidin α,α -Dipiperidyl, γ,γ -Dipiperidyl und andere Produkte (EMMEBT, *B.* **46**, 1718). Piperidin entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an einer Thallium-Kathode (ZERBES, *Z. El. Ch.* **18**, 624). Bei der Reduktion mit Calcium und Alkohol entstehen reichliche Mengen Ammoniak (MARSHALK, NICOLAJEWSKY, *B.* **43**, 1701). Einw. von Chlor auf Pyridin in Äther oder Tetrachlorkohlenstoff: REITZENSTEIN, BREUNING, *J. pr.* [2] **83**, 120. Das bei der Einw. von Chlor auf Pyridin in Gegenwart von Zinkchlorid oder Seesand erhaltene Reaktionsprodukt gibt mit aromatischen Aminen rote Farbstoffe (R., BR., *J. pr.* [2] **83**, 125; D. R. P. 230597; *C.* **1911 I**, 524; *Frdl.* **10**, 284). Pyridin gibt mit Jod in Salzsäure + Salpetersäure die Additionsverbindung $C_5H_5N + HCl + ClI$ (S. 58) (KOHN, KLEIN, *M.* **33**, 969). Einw. von anorganischen und organischen Halogenverbindungen: R., BR., *J. pr.* [2] **83**, 118; KÖNIG, BAYER, *J. pr.* [2] **83**, 325. Gibt man zu einem Gemisch von Pyridin und 100%iger Schwefelsäure bei 290—300° tropfenweise eine Lösung von Kaliumnitrat in Salpetersäure (D: 1,5) und etwas metallisches Eisen, so erhält man 3-Nitro-pyridin (FRIEDL, *B.* **45**, 428; *M.* **34**, 760; vgl. a. KIRPAL, REITER, *B.* **58**, 699). 3-Nitro-pyridin entsteht in sehr geringer Menge auch beim Einleiten von Salpetersäure-Dampf oder von Stickoxyden in siedendes Pyridin-nitrat oder -sulfat (FR., *M.* **34**, 766). Pyridin gibt mit ca. 1 Mol Natriumamid in Toluol bei ca. 120° 2-Amino-pyridin und wenig 4-Amino-pyridin, mit 2 Mol Natriumamid in Vaslinöl bei 125—180° 2,6-Diamino-pyridin (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, *Ж.* **46**, 1224, 1233; *C.* **1915 I**, 1065). Liefert mit Natriumamid und Methyljodid 2-Methylamino-pyridin und 2-Dimethylamino-pyridin (TSCH., S.). Über Verbindungen mit Alkalimetallen s. S. 58. Reagiert mit Erdalkalimetallen bei —40° (v. HEVESY, *Z. El. Ch.* **16**, 673). Elektrolyse von Lösungen von Bariumjodid in Pyridin: v. H., *Z. El. Ch.* **16**, 672; von Uranylsalzen in Pyridin: PIERLÉ, *J. phys. Chem.* **23**, 519.

Pyridin addiert Methyljodid aus stark verdünnten Gasgemischen quantitativ (KIRPAL, BÜHN, *B.* **47**, 1085; *M.* **36**, 853). Geschwindigkeit der Reaktion mit Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylbromid in Isoamylalkohol bei 92°: LONG, *Soc.* **99**, 2165; mit Allylbromid in Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 599; mit zahlreichen organischen Halogeniden in Alkohol bei 56°: CLARKE, *Soc.* **97**, 417. Pyridin gibt mit Kohlenstofftetrabromid die Additionsverbindung $C_5H_5N + 2CBr_4$ (S. 67) (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* **33**, 1594). {Pyridin liefert beim Erwärmen mit Methylenjodid . . . (BAER, PRESCOTT, *Am. Soc.* **18**, 988); vgl. a. E. SCHMIDT,

Ar. 251, 189). Mit Äthylbromid liefert Pyridin sowohl bei 100° als auch bei gewöhnlicher Temperatur N,N'-Äthyl-bis-pyridiniumbromid und N-[β-Brom-äthyl]-pyridiniumbromid (SCH., Ar. 251, 196, 200). Einw. von Chloral bei Gegenwart von Aluminiumchlorid: FRANKFORDER, KRITCHEWSKI, *Am. Soc.* 36, 1527. Beim Kochen von Thioacetamid bzw. Thio-benzamid mit Pyridin erhält man Acetonitril bzw. Benzonitril (RAFFO, ROSSI, G. 44 I, 105). Über die Abspaltung von Halogen bzw. Halogenwasserstoff bei der Einw. von Pyridin auf stereoisomere Paare von Äthylendihalogenid-Derivaten (z. B. Stilbendibromide, α,β-Dichlor-buttersäuren, α,β-Dibrom-hydrozimtsäuren, Dibrombernsteinsäuren) vgl. PFEIFFER, LANGENBERG, B. 43, 2926; PF., B. 43, 3039; 45, 1810; 48, 1048; JAMES, *Soc.* 97, 1571. Pyridin gibt bei längerer Einw. von Maleinsäure in wäßriger, methylalkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung das Betain des N-[α,β-Dicarboxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyds (S. 79) (LUTZ, B. 43, 2638). Liefert mit Benzalmalonsäuredichlorid in Petroläther eine Verbindung C₂₀H₁₆O₂N₂Cl₂ (S. 71) (STAUDINGER, OTT, B. 44, 1637). Gibt mit Benzolsulfonsäurechlorid in Äther das Chlorid des Benzolsulfonyl-pyridiniumhydroxyds (SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* 39, 2451; vgl. GEBAUER-FÜLNEGG, RIESENFELD, M. 47, 186, 195). Mit p-Toluolsulfonsäureäthylester bildet sich N-Äthyl-pyridinium-p-toluolsulfonat (FERNS, LAPWORTH, *Soc.* 101, 281). — Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf ein Gemisch von Pyridin und Anilin entsteht Glutacondialdehyd-dianil (Ergw. Bd. XI/XII, S. 178) (REITZENSTEIN, BREUNING, J. pr. [2] 83, 119). Pyridin liefert mit äquimolekularen Mengen Benzanilidimidchlorid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 202) und wasserfreier Blausäure in Äther das Hydrochlorid des 1-[α-Phenylimino-benzyl]-2-cyan-1,2-dihydro-pyridins (?) (Syst. No. 3246) (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, B. 47, 756); beim Erwärmen von Pyridin mit Benzanilidimidchlorid und Anilin entstehen geringe Mengen Glutacondialdehyd-dianil neben Benzanilid und N,N'-Diphenyl-benzamidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 202) (REI., BR., J. pr. [2] 83, 117; vgl. a. MUMM, HESSE, B. 43, 2510). Gibt mit Oxalsäure-bis-o-tolylimidchlorid (*Hptw.* Bd. XII, S. 798) in heißem Toluol N-[β-Chlor-α,β-bis-o-tolylimino-äthyl]-pyridiniumchlorid (S. 77) (REI., BR., J. pr. [2] 83, 111). Erwärmt man salzsaures Pyridin mit Diphenylcarbodiimid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 260) auf dem Wasserbad und setzt das Reaktionsprodukt mit p-Toluidin um, so erhält man Glutacondialdehyd-bis-p-tolylimid (REI., BR., J. pr. [2] 83, 118). Beim Kochen von N,N'-Diphenyl-thioharnstoff mit Pyridin entstehen N,N,N''-Triphenyl-guanidin und Anilin (RAFFO, ROSSI, G. 44 I, 107). Läßt man in Gegenwart von Pyridin auf 3-Amino-benzoesäure Benzoylchlorid einwirken, so erhält man neben 3-Benzamino-benzoesäure eine Verbindung C₃₃H₂₇O₆N₃ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 558) (HELLER, TISCHNER, B. 43, 2578); analog erhält man bei der Benzoylierung von 4-Amino-phenylessigsäure in Pyridin neben 4-Benzamino-phenylessigsäure eine Verbindung C₃₅H₃₁O₆N₃ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 589); bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 4-Amino-benzoesäure in Pyridin entsteht dagegen nur eine Verbindung C₃₃H₂₇O₆N₃ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 566) (H., T., B. 43, 2577, 2578). Pyridin gibt beim Kochen mit α-Chlor-α-[2,4-dichlor-phenylhydrazono]-aceton (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 113) eine bei 186° schmelzende Verbindung (4-{β-Oxo-α-[2,4-dichlor-phenylhydrazono]-propyl}-pyridin?) (BÜLOW, NEBER, B. 46, 2375; vgl. BÜ., SEIDEL, B. 57 [1924], 629). Liefert mit Picolinsäurechlorid bei Gegenwart von Thionylchlorid blaue Farbstoffe (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, B. 48, 2045). Einw. auf Nitrocellulose: ANGELI, G. 49 I, 160; R. A. L. [5] 28 I, 22.

Physiologische Wirkung.

Zum Verhalten von Pyridin im Organismus vgl. TOTANI, HOSHIAI, H. 68, 83; MAYEDA, OGATA, H. 89, 251. Zur toxischen Wirkung vgl. VELEY, WALLER, C. 1910 II, 1071. Einfluß von Pyridin auf das Pflanzenwachstum: BOROWIKOW, *Bio. Z.* 50, 120; von Pyridin-Dampf auf die Keimung von Samen: TRAUBE, ROSENSTEIN, *Bio. Z.* 95, 91. Einfluß auf das Wachstum von Schimmelpilzen und Hefen: EHRLICH, *Bio. Z.* 79, 156. Insekticide Wirkung: DANESI, R. A. L. [5] 20 I, 512; D., TOPI, R. A. L. [5] 20 I, 773.

Analytisches.

Nachweis von Pyridin in wäßr. Ammoniak: KUNZ-KRAUSE, C. 1910 I, 768; in denaturiertem Alkohol: K.-KR., C. 1916 II, 699. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* 17, 277. Titrimetrische Bestimmung mit Schwefelsäure in Gegenwart von Methylviolet als Indicator: HATCHER, SKIRROW, *Am. Soc.* 39, 1941; in Gegenwart von Kongorot als Indicator: LAMBRIS, *Z. anorg. Ch.* 81, 33; mit Salzsäure in Gegenwart von Ferrirhodanid: BAYER, C. 1912 II, 281. Bestimmung von Pyridin in Gegenwart von Ammoniak: DELÉPINE, SORNET, *Bl.* [4] 9, 706; BAYER, LAMBRIS.

Salze und additionelle Verbindungen des Pyridins.

Verbindungen mit einfachen anorganischen Säuren.

C₅H₅N + HCl (S. 189). Sehr hygroskopisch (R. MEYER, TANZEN, B. 46, 3196). Absorptionsspektrum in wäßriger und alkoholischer Lösung: HANTZSCH, B. 44, 1821; in

konz. Schwefelsäure: H., *B.* 52, 1538. Elektrische Leitfähigkeit von Pyridin-hydrochlorid und einigen Gemischen mit Pyridin-hydrobromid in Chloroform bei 25°: SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKI, *Z. El. Ch.* 20, 40; Ss., *Ph. Ch.* 87, 447. — $C_5H_5N + HCl + ClI$ (*S.* 190). *B.* Aus Pyridin und Jod in Salzsäure + Salpetersäure (KOH, KLEIN, *M.* 33, 969). *F.* 183°. — $C_5H_5N + 2HCl$ (*S.* 190). *F.* 47—51° (EPHRAIM, *B.* 47, 1841). Dampfdruck des Chlorwasserstoffs über dem Dihydrochlorid zwischen 0° und 60°: E., *B.* 47, 1841; E., HOCHULI, *B.* 48, 631. — $C_5H_5N + HBr$ (*S.* 190). *B.* Bei der Einw. von Wasser auf die Verbindung $C_5H_5N + 2CBr_4$ (*S.* 67) (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* 33, 1595). Aus Pyridin und Acetylen-tetrabromid in Äther im Sonnenlicht (DEHN, *Am. Soc.* 34, 290). Rotgelbe Krystalle. Erweicht bei 200°; *F.* 213° (D., DEWEY, *Am. Soc.* 33, 1596; D.). Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform und Bromal bei 25°: SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKI, *Z. El. Ch.* 20, 40; Ss., *Ph. Ch.* 87, 447; in Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin: Ss., *K.* 42, 685; *C.* 1910 II, 1523; in Pyridin bei 25°: Ss., *Ph. Ch.* 83, 149; elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit Diäthylamin-hydrochlorid und Pyridin-hydrochlorid in Chloroform bei 25°: Ss., *Ph. Ch.* 87, 447. — $C_5H_5N + 2HBr$. *B.* Beim Überleiten von trockenem Bromwasserstoff über Pyridin (KAUFLE, KUNZ, *B.* 43, 392; EPHRAIM, HOCHULI, *B.* 48, 635). Beginnt bei 36° zu schmelzen und ist bei 53—54° völlig flüssig (E., H.). Dampfdruck von Bromwasserstoff über dem Dihydrobromid zwischen 0° (42 mm) und 53,5° (627 mm): E., H. — $C_5H_5N + HI + 2I$. Blauschwarze Nadeln (aus Methanol) (PFEIFFER, *A.* 376, 328). Spaltet beim Erwärmen mit Wasser Jod ab. — $C_5H_5N + HClO_3$. Weiche Krystalle (aus Alkohol). *F.* 147° (Zers.) (DATTA, CHOUDHURY, *Am. Soc.* 38, 1083). Verbrennt beim Erhitzen oder in Berührung mit konz. Schwefelsäure unter Feuererscheinung. Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_5H_5N + HNO_3$ (*S.* 191). Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 419.

Verbindungen von Pyridin mit Metallen, Metallsalzen und ähnlichen Verbindungen und mit komplexen Säuren.

Vorbemerkung. Die Verbindungen sind auf Grund der im *Hptv. Bd. I, S. 33* aufgestellten Elementenliste angeordnet. Innerhalb der Verbindungen mit ein und demselben Metall ist die Wertigkeit des Metalls für die Reihenfolge maßgebend (Verbindungen mit Cuprosalzen vor solchen mit Cuprisalzen).

Bei rein additionell geschriebenen Verbindungen entscheidet nach der Wertigkeit über die Reihenfolge in 1. Linie die Natur der Salzkompente (gemäß der im *Hptv. Bd. I, S. 34* aufgestellten Liste anorganischer Säuren), in 2. Linie das Mengenverhältnis von Pyridin zu dem anorganischen Salz (die Verbindung $6C_5H_5N + CuCl_2$ steht vor $2C_5H_5N + CuCl_2$). Additionelle Verbindungen mit mehreren Metallen sind bei dem systematisch spätesten Metall zu finden, und zwar steht z. B. die Verbindung $2C_5H_5N + CuCl_2 + 2KCl$ hinter allen Verbindungen, die nur Pyridin (oder eines seiner Salze mit einfachen anorganischen Säuren) und $CuCl_2$ enthalten.

Bei den als Komplexsalze formulierten Verbindungen entscheidet nach der Wertigkeit des Metalls über die Reihenfolge in 1. Linie die Anzahl der Kerne (einkernige Komplexverbindungen vor mehrkernigen), in 2. Linie die Koordinationszahl des Zentralatoms (beginnend mit der höchsten Koordinationszahl), in 3. Linie die Ladung des pyridinhaltigen Komplexes (beginnend mit der höchsten positiven Ladung), in 4. Linie die Natur der außer Pyridin im Komplex gebundenen Moleküle oder Radikale, in 5. Linie das Mengenverhältnis von Pyridin zu Metall ($[PtPy_4]Cl_2$ vor $[PtPy_2(NH_3)_2]Cl_2$). Komplexverbindungen, die mehrere Metalle enthalten, sind bei den Verbindungen desjenigen Metalls eingereiht, an das Pyridin direkt gebunden ist ($[CrPy_2]MnO_4 + 2H_2O$ bei den Salzen des Chroms). — Verbindungen mit komplexem pyridinfreiem Ion stehen am Anfang derjenigen Gruppe von Komplexverbindungen, die die gleiche Anzahl Kerne hat ($C_5H_5N + H[Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2] + 2H_2O$ am Anfang der einkernigen Komplexverbindungen mit dreiwertigem Kobalt). — Anfang und Ende größerer Komplexsalz-Reihen sind durch die Zeichen ● und ●● hervorgehoben. In den Formeln der Komplexsalze steht „Py“ statt C_5H_5N .

Li (C_5H_5N)₂Li. *B.* Bei der Einw. von Lithium auf überschüssiges trocknes Pyridin unter **Na** Luftabschluß (EMMEERT, *B.* 49, 1060). Fast schwarze Masse. Verkohlt an der Luft, ohne sich **K** zu entzünden. Spaltet bei 130° im Vakuum 1 Mol Pyridin ab. — (C_5H_5N)₂Li. Schwarzbraune Masse (E.). Verkohlt an der Luft. — (C_5H_5N)₂Na. Schwarzgrüne Masse (E., *B.* 47, 2598). Entzündet sich in trockenem Zustand bei Berührung mit Luftsaurestoff. Spaltet beim Erwärmen im Vakuum auf 130° 1 Mol Pyridin ab (E., *B.* 49, 1061). — (C_5H_5N)Na. Braune, an der Luft selbstentzündliche Masse (E., *B.* 49, 1061). Bei der Einw. von feuchtem Äther erhält man ein Gemisch der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_2$, das bei der Oxydation Dipyridyl-(4.4') und geringe Mengen Dipyridyl-(2.2') liefert (E., *B.* 50, 31). — (C_5H_5N)₂K. *B.* Bei 30-tägiger Einw. von Kalium auf einen großen Überschuß von Pyridin bei 60° (E., *B.* 49,

1061). Schwarzbraune, an der Luft selbstentzündliche Masse. Spaltet bei 130—150° im Vakuum 1 Mol Pyridin ab. — $(C_5H_5N)K$. Schwarze, an der Luft selbstentzündliche Masse (E., B. 49, 1061).

$C_5H_5N + HBr + CuBr$. Gelbe Tafeln. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Braun-Cu färbung (DATTA, SEN, *Am. Soc.* 39, 758). — Verbindung mit methylxanthogensaurem Kupfer $C_5H_5N + CuC_2H_3OS_2$. Kanariengelbes Pulver. Färbt sich oberhalb 80° braunschwarz und verkohlt oberhalb 100° (DUBSKY, *J. pr.* [2] 93, 145). — Verbindung mit äthylxanthogensaurem Kupfer $C_5H_5N + CuC_2H_5OS_2$. Kanariengelbes Pulver. Verkohlt bei 120° bis 126° (Du., *J. pr.* [2] 93, 157). — Im System Pyridin-Kupfer(II)-chlorid treten als feste Phasen die drei Verbindungen $6C_5H_5N + CuCl_2$, $2C_5H_5N + CuCl_2$ und $3C_5H_5N + 2CuCl_2$ auf (MATHEWS, SPERO, *J. phys. Chem.* 21, 404). — $6C_5H_5N + CuCl_2$. Blaue Krystalle (M., SPE.). Unterhalb —10° stabil. — $2C_5H_5N + CuCl_2$ (S. 191). Zwischen —10° und +58° stabil (M., SPE.). Magnetische Suszeptibilität: LIFSCHITZ, ROSENBOHM, *Z. El. Ch.* 21, 500; R., *Ph. Ch.* 93, 703. — $3C_5H_5N + 2CuCl_2$ (S. 191). Oberhalb 58° stabil (M., SPE.). — $2C_5H_5N + CuCl_2 + 2NH_4Cl$. Amorphes, grünlichblaues Pulver (SPACU, C. 1916 I, 404). An der Luft wenig beständig. Löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Pyridin, unlöslich in Äther. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $2C_5H_5N + CuCl_2 + 2KCl$. Blaugüne Nadeln (aus Alkohol) (SPACU, C. 1915 II, 350). Löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol, schwer löslich in Chloroform und Methanol, unlöslich in Äther. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $2C_5H_5N + 2HI + CuI_2$. Niederschlag (DATTA, *Soc.* 103, 432). Wird durch Wasser zersetzt. — $4C_5H_5N + CuS_2O_3 + 6H_2O$. Blaue Krystalle (ROSSI, G. 42 II, 186). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Scheidet im Licht Kupfersulfid ab. Wird durch Wasser zersetzt. — $4C_5H_5N + CuS_2O_6$. Blaue Krystalle (CALZOLARI, R. A. L. [5] 24 I, 924). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser zersetzt. — $4C_5H_5N + CuS_2O_6$. Blauviolette Nadeln (BARBIERI, CALZOLARI, *Z. anorg. Ch.* 71, 353). — $2C_5H_5N + Cu(NO_3)_2$. Schwarzgrüne Blättchen (aus Alkohol + Pyridin) (SCAGLIARINI, R. A. L. [5] 21 II, 153; G. 43 II, 459). — Verbindung mit Kupferformiat $3C_5H_5N + Cu(CHO_2)_2$. Hellblaue Nadeln. F: 103° (GROSSMANN, JÄGER, *Z. anorg. Ch.* 73, 58). Löslich in Chloroform, ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Wird beim Erwärmen mit Wasser und Alkohol zersetzt. — Nach MATHEWS, BENDER (*J. phys. Chem.* 18, 264) existieren im System Pyridin-Kupferacetat zwischen —11° und +95° als feste Phasen nur die Verbindungen $4C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$, während GROSSMANN, JÄGER (*Z. anorg. Ch.* 73, 59, 60) die Verbindungen $6C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $5C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$ beschreiben. — $6C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$. Dunkelblauviolette Plättchen. Wird bei 65° hellgrün, schmilzt bei 220° (GR., J.). Leicht löslich in Chloroform mit smaragdgrüner Farbe. — $5C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$. Hellgrünes Krystallpulver. Schmilzt bei 220° (GR., J., *Z. anorg. Ch.* 73, 59). Leicht löslich in Chloroform mit smaragdgrüner Farbe. — $4C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$ (S. 192). Unterhalb 44,7° stabil (MATHEWS, BENDER, *J. phys. Chem.* 18, 265). — $C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2)_2$ (S. 192). Oberhalb 44,7° stabil (M., B.). — Verbindung mit chloressigsaurem Kupfer $2C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2Cl)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln. F: 107° (GROSSMANN, JÄGER, *Z. anorg. Ch.* 73, 61). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Verbindung mit trichloressigsaurem Kupfer $4C_5H_5N + Cu(C_2H_3O_2Cl)_3 + 2H_2O$. Blaue Nadeln. F: 92—93° (GR., J., *Z. anorg. Ch.* 73, 61). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Zersetzt sich bei starkem Erwärmen mit Pyridin. — Verbindungen mit Kupferpalmitat: $2C_5H_5N + Cu(C_{15}H_{31}O_2)_2$. Dunkelblaue Krystalle (KOENIG, *Am. Soc.* 36, 955). Geht an der Luft in ein amorphes Pulver über. — $C_5H_5N + Cu(C_{15}H_{31}O_2)_2$. Grüne Krystalle. F: 86,6° (KOE.). — Verbindungen mit Kupferstearat: $2C_5H_5N + Cu(C_{17}H_{35}O_2)_2$. Dunkelblaue Krystalle (KOE.). Geht an der Luft in ein amorphes Pulver über. — $C_5H_5N + Cu(C_{17}H_{35}O_2)_2$. Grüne Krystalle. F: 87° (KOE.). — Verbindung mit Kupferrhodanid $3C_5H_5N + 3HSCN + Cu(SCN)_2$. Rotbraune Krystalle (aus Aceton) (CALZOLARI, B. 43, 2218). Leicht löslich in Nitrobenzol und Aceton. Wird von Wasser zersetzt.

$C_5H_5N + HBr + AgBr$. Farblose Krystalle. F: 151° (DATTA, SEN, *Am. Soc.* 39, 751). 4g Färbt sich beim Aufbewahren gelblich. — $C_5H_5N + HI + 2AgI$. Niederschlag (DA., GHOSH, *Am. Soc.* 36, 1021). — $3C_5H_5N + AgNO_3$ (S. 193). Wärmetönung beim Lösen in Pyridin und spezifische Wärme der entstehenden Lösung: MATHEWS, KRAUSE, BOHNSON, *Am. Soc.* 39, 409. — $2C_5H_5N + AgNO_3$ (S. 193). Wärmetönung beim Lösen in Pyridin: M., KR., B. — $C_5H_5N + AgSCN$ (S. 193). Wärmetönung beim Lösen in Pyridin: M., KR., B. — $4C_5H_5N + Ag_2S_2O_8$. B. Beim Vermischen einer wäBr. Lösung von Kaliumpersulfat mit einer Pyridin-Lösung von Silbernitrat (BARBIERI, R. A. L. [5] 21 I, 561). Orangegelbe Krystalle. Bildet Mischkrystalle mit $4C_5H_5N + CuS_2O_6$. — $C_5H_5N + HBr + AuBr_3$. Dichroitische (gelbe + schwarze) Blättchen (aus Alkohol) (GUTHRIE, HUBER, *Z. anorg. Ch.* 85, 394). Braune Nadeln; F: 319° (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* 33, 1596). — $4C_5H_5N + 4HI + 3AuI_3$. Schwarzer Niederschlag (GUPTA, *Am. Soc.* 36, 750).

Verbindung mit Methylmagnesiumjodid s. S. 70.

Zn $4C_5H_5N + ZnS_2O_8$. Krystalle (CALZOLARI, *R. A. L.* [5] 24 I, 923). — $4C_5H_5N + ZnS_2O_8$. Krystalle (BARBIERI, CALZOLARI, *Z. anorg. Ch.* 71, 352). Leicht löslich in Wasser. Wenig beständig. — Verbindung mit Zinkformiat $2C_5H_5N + Zn(CHO_2)_2$. Krystalle. F: ca. 55° (GROSSMANN, JÄGER, *Z. anorg. Ch.* 73, 61). Unlöslich in Äther und Chloroform. Gibt beim Aufbewahren an der Luft Pyridin ab; wird bei schwachem Erwärmen vollständig gespalten. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. — Verbindung mit Zinkacetat (vgl. S. 193). S. darüber GR., JÄ., *Z. anorg. Ch.* 73, 62. — Verbindungen mit methylxanthogensaurem Zink: $3C_5H_5N + Zn(C_2H_3OS_2)_2$ (?). Gelbliche Krystalle (DUBSKY, *J. pr.* [2] 93, 149). Gibt beim Aufbewahren Pyridin ab. — $2C_5H_5N + Zn(C_2H_3OS_2)_2$. Gelbliche Krystalle (DU., *J. pr.* [2] 93, 149). Gibt an der Luft Pyridin ab. Ist im Exsiccator über Pyridin beständig. — Verbindung mit äthylxanthogensaurem Zink $2C_5H_5N + Zn(C_2H_5OS_2)_2$. Gelbe Prismen oder Nadeln (DU., *J. pr.* [2] 93, 159).

S. 193, Z. 6 v. u. statt „RENZ“ lies „REITZENSTEIN“.

Cd $2C_5H_5N + CdCl_2$ (S. 193). Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Äther und Pyridin und in einigen Gemischen dieser Lösungsmittel: KRAGEN, *M.* 37, 392. Löst sich in siedendem Wasser unter teilweiser Zersetzung. Spaltet beim Erwärmen 1 Mol Pyridin ab. — $C_5H_5N + CdCl_2$. Ist bei ca. 130° noch beständig (KR.). — $4C_5H_5N + CdCl_2 + CuCl_2$. Blaue Nadeln (aus Pyridin) (SPACOT, *C.* 1916 II, 579). Löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Methanol, Chloroform und Äther, unlöslich in Toluol. Gibt an der Luft Pyridin ab. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $2C_5H_5N + 2HI + CdI_2$. Krystallpulver (DATTA, *Am. Soc.* 35, 950). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $4C_5H_5N + CdS_2O_8$. Krystalle (CALZOLARI, *R. A. L.* [5] 24 I, 921). — $4C_5H_5N + CdS_2O_8$. Nadeln (BARBIERI, CALZOLARI, *Z. anorg. Ch.* 71, 352). Löslich in Wasser. — Verbindung mit Cadmiumformiat $3C_5H_5N + Cd(CHO_2)_2$. Nadeln. F: 94° (GROSSMANN, JÄGER, *Z. anorg. Ch.* 73, 63). Leicht löslich in Wasser, kaum in kaltem Alkohol. Gibt beim Aufbewahren an der Luft oder beim Kochen der wäßr. Lösung Pyridin ab.

Hg $2C_5H_5N + HgCl_2$ (S. 194). Ist nach McBRIDE (*J. phys. Chem.* 14, 198) unterhalb 76,0° stabil und geht bei dieser Temperatur in die Verbindung $C_5H_5N + HgCl_2$ über; geht aus dem metastabilen Zustand bei 94,7° in die Verbindung $2C_5H_5N + 3HgCl_2$ über. Nach STABONKA (*Anz. Krakau. Akad.* [A] 1910, 382; *C.* 1910 II, 1742) geht die Verbindung $2C_5H_5N + HgCl_2$ bei 90—91° in die Verbindung $C_5H_5N + HgCl_2$ über. Schmilzt bei ca. 96° im metastabilen Gebiet (McBR.). Löslichkeit in Pyridin zwischen —33° und +90°: McBR., *J. phys. Chem.* 14, 196; vgl. St. Wärmetönung beim Lösen in Pyridin und spezifische Wärme der entstandenen Lösung: MATHEWS, KRAUSE, BOHNSON, *Am. Soc.* 39, 411. — $C_5H_5N + HgCl_2$ (S. 194). B. Aus der vorangehenden Verbindung, s. bei dieser. Wandelt sich nach McBR. bei 106,2°, nach St. bei 145° in die Verbindung $2C_5H_5N + 3HgCl_2$ um. Wärmetönung beim Lösen in Pyridin und spezifische Wärme der entstandenen Lösung: MA., KR., B. — $2C_5H_5N + 3HgCl_2$ (S. 194). Existenzbedingungen s. bei den vorangehenden Verbindungen. Wärmetönung beim Lösen in Pyridin und spezifische Wärme der entstandenen Lösung: MA., KR., B. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 30°: RÄY, DHAR, *Soc.* 103, 8. — $2C_5H_5N + HgBr_2$ (S. 194). F: 118° (St.). Bildet mit der Verbindung $C_5H_5N + HgBr_2$ ein Eutektikum bei 106° und 40 Mol-% $HgBr_2$. — $C_5H_5N + HgBr_2$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 123° (St.). Eutektikum mit der vorangehenden Verbindung s. bei dieser. Geht oberhalb 123° in die Verbindung $2C_5H_5N + 3HgBr_2$ über. — $C_5H_5N + HBr + HgBr_2$. Prismen und Platten. F: 152° (DEHN, *Am. Soc.* 34, 290). — $2C_5H_5N + 3HgBr_2$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 134° (St.). — Im System Pyridin-Mercurijodid existieren nur die beiden Verbindungen $2C_5H_5N + HgI_2$ und $C_5H_5N + HgI_2$ (St.). — $2C_5H_5N + HgI_2$ (S. 194). Monokline Nadeln und Prismen (MATHEWS, RITTER, *J. phys. Chem.* 21, 273). F: 108° (St.). Bildet mit der Verbindung $C_5H_5N + HgI_2$ ein Eutektikum bei 87° und 47,5 Mol-% HgI_2 (St.). Löslichkeit in Pyridin zwischen —50° und +99°: M., R.; vgl. St. Wärmetönung beim Lösen in Pyridin und spezifische Wärme der entstandenen Lösung: MA., KRAUSE, BOHNSON, *Am. Soc.* 39, 412. — $2C_5H_5N + 2HI + HgI_2$ (S. 194). Gelbes Pulver (DATTA, *Am. Soc.* 35, 954). — $C_5H_5N + HgI_2$. F: 90° (St.). Eutektikum mit der Verbindung $2C_5H_5N + HgI_2$ s. bei dieser; bildet mit Mercurijodid ein Eutektikum bei ca. 88° und 51 Mol-% HgI_2 . — $2C_5H_5N + Hg(NO_3)_2$. Krystalle (RÄY, RAKSHIT, DATTA, *Soc.* 101, 619). Verliert leicht Pyridin. — $6C_5H_5N + Hg(CN)_2$. Geht oberhalb 14° in die folgende Verbindung über (St., *Anz. Krakau. Akad.* [A] 1910, 379; *C.* 1910 II, 1742). — $3C_5H_5N + Hg(CN)_2$. Geht bei 23° in die folgende Verbindung über (St.). — $2C_5H_5N + Hg(CN)_2$ (S. 194). Nadeln. Ist zwischen 23° und 47° stabil (St.). — $3C_5H_5N + 2Hg(CN)_2$. Krystalle. Ist zwischen 47° und 58° stabil (St.). — $C_5H_5N + Hg(CN)_2$. Blätter. Ist oberhalb 58° stabil (St.).

$C_5H_5N + BBr_3$, Amorph (JOHNSON, *J. phys. Chem.* **16**, 20). Wenig beständig. Verhalten **B** beim Aufbewahren über geschmolzenem Natriumhydroxyd und Calciumchlorid: **J.** — **Al** $2C_5H_5N + AlBr_3$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: ca. 170° (Zers.) (KABLUKOW, *Ssachanow*, *Ж.* **41**, 1760; *C.* **1910** I, 913).

Salz der Titantrisalicylsäure $2C_5H_5N + Ti(C_7H_7O_3)(C_7H_5O_3)_2$. Zur Konstitution **Ti** vgl. ROSENHEIM, *B.* **48**, 451; R., SORGE, *B.* **53** [1920], 932; vgl. dagegen HAUSER, LEVITE, *Zr* **B. **48**, 214, 219. Ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmung in Pyridin: H., L.; vgl. R. B. Durch Versetzen einer Lösung von Salicylsäure in überschüssigem Pyridin mit einer Lösung von Titansäure in Salzsäure (H., L., *B.* **48**, 219). Durch Einw. von Pyridin auf das Salz $ClTi(C_7H_5O_3)_3 + HCl$ (Ergw. Bd. X, S. 26) (R., SCHNABEL, *B.* **38**, 2781; R., *B.* **48**, 450) oder die Säure $Ti(C_7H_7O_3)(C_7H_5O_3)_2$ (R., S., *B.* **53**, 932) in alkoh. Lösung. Hellgelber Niederschlag (H., L.); orangefarbene Nadeln (aus Alkohol) (R.; R., S.). — Salz der Oxytitandisalicylsäure $2C_5H_5N + TiO(C_7H_5O_3)_2$. Die *S. 195* unter diesem Namen beschriebene Verbindung ist nach ROSENHEIM (*B.* **48**, 451) das Pyridinsalz der Titantrisalicylsäure (s. o.). Das wahre Salz der Oxytitandisalicylsäure entsteht aus dem Titansalicylat $Ti(C_7H_7O_3)_2$ (Ergw. Bd. X, S. 26) und Pyridin in Alkohol (R., *B.* **48**, 450). Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). — Salz der Titantri-m-kresotinsäure $2C_5H_5N + Ti(C_8H_7O_3)(C_8H_5O_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Pyridin auf das Salz $TiCl(C_8H_7O_3)_3 + HCl$ (Ergw. Bd. X, S. 100) in alkoh. Lösung (R., *B.* **48**, 452). Rotgelbe Krystalle. — Salz der Titan-tris-[3-oxy-naphthoesäure-(2)] $2C_5H_5N + Ti(C_{11}H_7O_3)(C_{11}H_5O_3)_2$. Zur Konstitution vgl. R., *B.* **48**, 451; H., L., *B.* **48**, 215. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in überschüssigem Pyridin mit einer salzsauren Titansäure-Lösung (H., L., *B.* **48**, 219). Dunkelgelber Niederschlag. — $4C_5H_5N + ZrCl_4$. Krystalle (CHAUVENET, *C. r.* **158**, 129). Wärmetönung beim Lösen in 1n-Salzsäure: CH. Geht bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, schneller bei 50° in die folgende Verbindung über. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_5H_5N + ZrCl_4$ (*S. 195*). Wärmetönung beim Lösen in 1n-Salzsäure: CH. Zersetzt sich bei 70–80° unter Bildung von Pyridin-hydrochlorid.**

$C_5H_5N + 3HCl + SnCl_2$ (*S. 195*). Krystalle. F: 115° (DRUCE, *Chem. N.* **118**, 90). Wird **Sn** durch Chlor zu $2C_5H_5N + 2HCl + SnCl_4$ oxydiert. — $2C_5H_5N + SnF_4$. Krystalle (WOLTER, *Ch. Z.* **36**, 165). — $2C_5H_5N + SnCl_4$ (*S. 195*). Addition von Pyridin aus dem Dampf: PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* **71**, 104. — $2C_5H_5N + 2HCl + SnCl_4$ (*S. 196*). Schmilzt nicht unterhalb 300° (PF., *A.* **376**, 320); F: 305° (DRUCE, *Chem. N.* **118**, 90). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin; leicht löslich in konz. Salpetersäure, löslich in verd. Salzsäure (Pf.). — $2C_5H_5N + SnBr_4$ (*S. 196*). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Pf., *Z. anorg. Chem.* **71**, 105). Addition von Pyridin aus dem Dampf: Pf. — $2C_5H_5N + 2HBr + SnBr_4$. Gelbe Blättchen (aus konz. Bromwasserstoffsäure). Schmilzt nicht unterhalb 300° (Pf., *A.* **376**, 322). Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin; leicht löslich in konz. Salpetersäure, löslich in verd. Bromwasserstoffsäure. — Über Verbindungen mit Zinntetrajodid vgl. Pf., *Z. anorg. Chem.* **71**, 105. — $2C_5H_5N + 2HI + SnI_4$ (*S. 196*). Dunkelbraune Blättchen (Pf., *A.* **376**, 323). Unlöslich in Benzol und Äther, löslich in heißem Eisessig mit gelber Farbe. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. — Verbindungen mit Organozinnhalogeniden s. *S.* 69, 70.

$2C_5H_5N + PbCl_2$. Nadeln. Gibt an der Luft schnell Pyridin ab (HEISE, *J. phys. Chem.* **Pb** **16**, 377). — $C_5H_5N + HCl + PbCl_2$. Krystalle (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 754). — $3C_5H_5N + PbBr_2$. Krystalle (HEISE, *J. phys. Chem.* **16**, 379). Stabil unterhalb 20°. — $2C_5H_5N + PbBr_2$. Krystalle (H.). Stabil oberhalb 20°. Verliert Pyridin an der Luft. — $C_5H_5N + HBr + PbBr_2$. Amorpher Niederschlag. Färbt sich bei 130° gelb (D., S., *Am. Soc.* **39**, 754). — $3C_5H_5N + PbI_2$. Krystalle. Unterhalb +6° stabil (H.). — $2C_5H_5N + PbI_2$. Krystalle. Oberhalb 6° stabil (H.). — Im System Pyridin-Bleinitrat treten zwischen –19° und +110° als feste Phasen die Verbindungen $4C_5H_5N + Pb(NO_3)_2$, $3C_5H_5N + Pb(NO_3)_2$ und $2C_5H_5N + 3Pb(NO_3)_2$ auf (WALTON, JUDD, *Am. Soc.* **33**, 1040). — $4C_5H_5N + Pb(NO_3)_2$. Krystalle. Stabil unterhalb 51° (W., J.). — $3C_5H_5N + Pb(NO_3)_2$ (*S. 196*). Stabil zwischen 51° und 95° (W., J.). — $2C_5H_5N + 3Pb(NO_3)_2$. Stabil oberhalb 95° (W., J.). — Verbindungen mit Organobleihalogeniden s. *S.* 70.

$2C_5H_5N + 2HCl + BiCl_3$ (*S. 197*). Nadeln. F: 245° (Zers.) (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, **Bi** 756). — $2C_5H_5N + 2HBr + BiBr_3$. Hellgelber Niederschlag. Färbt sich bei 210° rot (D., *Se S.*, *Am. Soc.* **39**, 756). — $2C_5H_5N + 2HBr + SeBr_4$ (*S. 197*). Blaurotes Krystallpulver **Te** (aus Alkohol) (GUTHRIE, ENGEROFF, *Z. anorg. Chem.* **89**, 311). — $2C_5H_5N + 2HCl + TeCl_4$ (*S. 197*). Gelbe Tafeln (GU., FLURY, *J. pr.* [2] **86**, 158). — $2C_5H_5N + 2HBr + TeBr_4$ (*S. 197*). Rote Tafeln (Gu., Fl., *J. pr.* [2] **86**, 164).

Cr $3C_5H_5N + Cr(N_3)_3$. Grüne Krystalle (OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 49 II, 44). Explodiert beim Erhitzen heftig. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. Gibt beim Kochen mit Wasser Chromhydroxyd und Stickstoffwasserstoffsäure. — $C_5H_5N + H[Cr(NH_3)_3(OH)(SCN)_2]$. *B.* Aus $H[Cr(NH_3)_3(OH)(SCN)_2] + H_2O$ (Ergw. Bd. III/IV, S. 68) und Pyridin in wäßrig-alkoholischer Lösung (WERNER, *B.* 46, 1542). Blättchen. — ● Difluorotetrapyridinchrom(III)-salze $[CrPy_4F_2]X$. *B.* Das Nitrat (s. u.) entsteht beim Erwärmen des Hexaäquochrom(III)-fluorids $[Cr(H_2O)_6]F_2 + 3H_2O$ mit Kaliumnitrat und Pyridin auf dem Wasserbad (COSTACHESCU, *C.* 1912 I, 1971, 1972). Die Salze geben mit Ammoniak oder Kalilauge keinen Niederschlag. — $[CrPy_4F_2]Br + 2H_2O$. Violettrosa Krystallpulver (Co., *C.* 1914 I, 2141). Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Wird bei längerem Kochen mit Salpetersäure oder konz. Salzsäure zersetzt. — $[CrPy_4F_2]I$. Violettrosa Krystallpulver (Co., *C.* 1912 I, 1972). Löslich in Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Färbt sich beim Erhitzen gelb. — $[CrPy_4F_2]ClO_4$. Violettrosa Krystalle (Co., *C.* 1914 I, 2141). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Zersetzt sich an der Luft allmählich. — $[CrPy_4F_2]Cr_2O_7 + 6H_2O$. Orangefarbene Krystalle (Co., *C.* 1914 I, 2141). Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. — $[CrPy_4F_2]MnO_4 + 2H_2O$. Indigofarbenes Krystallpulver (Co., *C.* 1914 I, 2141). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Die alkoh. Lösung zersetzt sich beim Kochen. — $[CrPy_4F_2]NO_3$. Violette Krystalle (aus Chloroform) (Co., *C.* 1912 I, 1972). Löslich in Wasser, Methanol und Chloroform, schwer löslich in Pyridin, unlöslich in Äther und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: Co. — $[CrPy_4F_2]SCN$. Violette Krystalle (aus Chloroform) (Co., *C.* 1912 I, 1972). Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Äther. — $K[CrPy_4F_2][Cu(CN)_3] + 3.5H_2O$. *B.* Aus $[CrPy_4F_2]NO_3$ und $K_3[Cu(CN)_6]$ (*Hptu.* Bd. II, S. 46) in wäßr. Lösung (Co., *C.* 1914 I, 2141). Violettrosa Krystalle. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $[CrPy_4F_2][Fe(CN)_6]$. Granatrote Krystalle (Co., *C.* 1912 I, 1972). Schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe, sehr schwer in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Wird beim Erhitzen erst gelb, dann dunkelgrün. — $Na[CrPy_4F_2][Fe(CN)_6(NO)] + 4H_2O$. Rosa Lamellen (Co., *C.* 1912 I, 1972). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Pyridin. — $2[CrPy_4F_2]Cl + PtCl_2 + 6H_2O$. Ziegelrote Krystalle (aus Wasser) (Co., *C.* 1912 I, 1972). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Wird durch heiße Salzsäure zersetzt. ● ● — Trifluorotripyridinchrom $[CrPy_3F_3]$. *B.* Durch Erwärmen von Hexaäquochrom(III)-fluorid $[Cr(H_2O)_6]F_3$ mit Pyridin auf dem Wasserbad (Co., *C.* 1912 I, 1971). Violette Krystalle (aus pyridinhaltigem Chloroform). Leicht löslich in Wasser mit violetter Farbe und neutraler Reaktion, sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Aceton. — $[CrPy_3F_3] + H_2O$. *B.* Aus dem Fluorid $[Cr(H_2O)_6]F_3 + 3H_2O$ und Pyridin auf dem Wasserbad (Co., *C.* 1912 I, 1971). Dunkelviolette Krystalle (aus pyridinhaltigem Chloroform). Löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Aceton. Die wäßr. Lösung zeigt nur eine schwache elektrische Leitfähigkeit. Gibt beim Eindampfen der Chloroform-Lösung auf dem Wasserbad die Verbindung $[CrPy_3(H_2O)F_3] + H_2O$. — Trifluoroäquodipyridinchrom $[CrPy_2(H_2O)F_3] + H_2O$. *B.* Beim Eindampfen der Lösung der Verbindung $[CrPy_2F_3] + H_2O$ in Chloroform (Co., *C.* 1912 I, 1971). Grauviolettes Pulver. Löslich in Wasser mit violetter Farbe, leicht löslich in kaltem Eisessig, sehr schwer in heißem Alkohol und kaltem Pyridin, unlöslich in Chloroform. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Kochen. Gibt beim Erhitzen mit Pyridin die Verbindung $[CrPy_2F_3]$. — Hexaacetatodiaquotripyridintrichrom(III)-acetat $[Cr_2Py_6(H_2O)_2(C_2H_3O_2)_4](C_2H_3O_2)_2 + 7H_2O$. Siehe darüber WEINLAND, GUSSMANN, *Z. anorg. Ch.* 67, 177. — Hexaacetatohydroxoäquotripyridintrichrom(III)-salze $[Cr_2Py_6(H_2O)(OH)(C_2H_3O_2)_4]X$. Siehe darüber WEI., GU., *Z. anorg. Ch.* 67, 178. — Hexaacetatodihydroxotripyridintrichrom(III)-salze $[Cr_2Py_6(OH)_2(C_2H_3O_2)_4]X$. Siehe darüber WEI., GU., *Z. anorg. Ch.* 67, 175; WEI., BÜTTNER, *Z. anorg. Ch.* 75, 344. — $C_5H_5N + HCl + CrOCl_2$ (*S.* 198). Magnetische Suszeptibilität: WEDEKIND, HORST, *B.* 48, 109.

Mo $3C_5H_5N + 3HCl + Mo_2Cl_6 + 4H_2O$. *B.* Aus der Verbindung $Mo_2Cl_6 + HCl + 4H_2O$ und Pyridin-hydrochlorid in alkoh. Salzsäure (ROSENHEIM, KOHN, *Z. anorg. Ch.* 66, 6). Gelbe Nadeln. — Salze der Brenzcatechinmolybdänsäuren (Ergw. Bd. VI, S. 381): $2C_5H_5N + C_6H_4O_2 + MoO_3$. Braungelbe Tafeln (aus Alkohol oder Methanol). *F.*: 147° (WEINLAND, GAISSE, *Z. anorg. Ch.* 108, 243). Wird von heißem Wasser teilweise zersetzt. — $C_5H_5N + C_6H_4O_2 + MoO_3 + 1.5H_2O$ (?). Orangefarbene Tafeln oder Nadeln. *F.*: 60° (WEI., GAL., *Z. anorg. Ch.* 108, 240). — $C_5H_5N + NH_3 + C_6H_4O_2 + MoO_3 + 0.5H_2O$. Braunrote Nadeln (aus Alkohol) (aus Methanol). *F.*: 137° (WEI., GAL., *Z. anorg. Ch.* 108, 244). — $4C_5H_5N + 3C_6H_4O_2 + 2C_6H_4O_2 \cdot MoO_3$ (?). Granatrote Krystalle. *F.*: 142° (WEI., GAL., *Z. anorg. Ch.* 108, 245). —

$2C_5H_5N + 2C_6H_4O_2 + C_6H_4O_2 \cdot MoO_3 + 2H_2O$ (?). Dunkelorange rote Nadeln. F: 53° (WEI., GAL., *Z. anorg. Ch.* 108, 244). Verliert im Vakuum über Schwefelsäure kein Wasser. — $4C_5H_5N + 5C_6H_4O_2 + 2C_6H_4O_2 \cdot MoO_3 + 4H_2O$ (?). Dunkelorange rote Säulen. F: 138° (WEI., GAL., *Z. anorg. Ch.* 108, 246). — Über Molybdänsäuresalicylate, die sich von den Säuren $H_2[MoO_3(C_7H_4O_3)_2]$ und $H_2[Mo_2O_7(C_7H_4O_3)_2]$ ableiten, vgl. WEI., ZIMMERMANN, *Z. anorg. Ch.* 108, 259. — Über Verbindungen mit Molybdänsäure und einer Oxynaphthoesäure s. WEI., Z., *Z. anorg. Ch.* 108, 261, 266.

$C_5H_5N + H[WOCl_4]$. Braungelbe Tafeln (COLLENBERG, *Z. anorg. Ch.* 102, 271). Leicht *U* löslich in Alkohol und Methanol; schwer löslich in konz. Salzsäure. Zersetzt sich schnell *U* an der Luft und beim Erhitzen. Reagiert mit Pyridin unter Wärmeentwicklung. — $2C_5H_5N + W(OH)_4(SCN)_2$. *B.* Durch Ansäuern einer wäßr. Lösung von Natriumparawolframat und Natriumrhodanid mit konz. Salzsäure und Versetzen der Lösung mit Pyridin (ROSENHEIM, DEHN, *B.* 46, 1168). Dunkelgrüne Krystallmasse. Unlöslich in Wasser. — Verbindung mit Uranooxalat $2C_5H_5N + H_2[U_2(C_2O_4)_6]$. *B.* Durch Verreiben der Verbindung $H_2[U_2(C_2O_4)_6] + 8H_2O$ (Ergw. Bd. II, S. 228) mit Pyridin (MAZZUCHELLI, D'ALCRO, *R. A. L.* [5] 21 II, 624).

$4C_5H_5N + FeCl_2$. *B.* Durch Behandeln von wasserfreiem Ferrochlorid mit überschüssigem *Fe* Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur (COSTACHESCU, SPACU, *C.* 1912 I, 1972). Kanariengelbe Krystalle. Ist in feuchtem Zustand sehr zersetzlich, in Pyridin-Atmosphäre beständig. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. Beim Aufbewahren über Schwefelsäure in Gegenwart von Luft entsteht die Verbindung $C_5H_5N + FeOCl_2$ [rotbraun; leicht löslich in Wasser]. — $6C_5H_5N + FeBr_2$. *B.* Durch Kochen von Pyridin mit wasserfreiem Ferribromid (SPACU, *C.* 1914 I, 2142). Bräunlichgelbe Krystalle. Verändert sich an der Luft rasch, ist in Pyridin-Atmosphäre haltbar. Löst sich in Wasser unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. — $5C_5H_5N + FeBr_2 + H_2O$. *B.* Durch Einw. von Pyridin auf Ferrobromid (SP.). Gelbe Krystalle. Unlöslich in Chloroform und Äther. Löst sich in Pyridin unter teilweiser Oxydation, in Wasser unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Geht beim Aufbewahren über Schwefelsäure in Gegenwart von Luft in die rotbraune Verbindung $C_5H_5N + FeOBr_2$ über. — $6C_5H_5N + FeI_2$. *B.* Aus Ferrojodid und Pyridin zuerst bei -15° , schließlich bei Zimmertemperatur (SP.). Gelbe Krystalle. In Pyridin-Atmosphäre haltbar. Löst sich in Wasser unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Gibt mit Jodwasserstoffsäure eine bei $173-180^\circ$ schmelzende Verbindung. — $6C_5H_5N + FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4$. Gelbes Pulver (SP., *C.* 1915 II, 349). Gibt an der Luft Pyridin ab. Unlöslich in Chloroform und Pyridin, leicht löslich in verd. Säuren. Wird durch Wasser unter Abscheidung von Eisenhydroxyd zersetzt. — $2C_5H_5N + FeSO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$. Gelbes Krystallpulver (SP., *C.* 1915 II, 349). — $2C_5H_5N + FeSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$. Gelbes Krystallpulver (SP., *C.* 1916 I, 403). — $Na_3[FePy(CN)_6] + 1\frac{1}{2}H_2O$. *R.* Aus der Verbindung $Na_3[Fe(CN)_6] + 3H_2O$ (Ergw. Bd. II, S. 34) und Pyridin in verd. Methanol (MANCHOT, WÖRINGER, *B.* 46, 3519). Gelbe Nadeln. Gibt mit Kohlenoxyd die Verbindung $Na_3[Fe(CN)_6CO]$. — $4C_5H_5N + Fe(SCN)_2$ (*S.* 200). Existiert in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen (SP., *C.* 1914 II, 608; 1916 I, 404). a) Schwarze Form. *B.* Durch Behandeln von Ferrirhodanid mit überschüssigem Pyridin (SP., *C.* 1914 II, 608). Schwarze Nadeln. Geht bei längerem Aufbewahren im Rohr oder beim Erwärmen mit Pyridin in die gelbe Form über. b) Gelbe Form (*S.* 200). *B.* Aus der Verbindung $4C_5H_5N + FeCl_2$ durch Umsetzung mit Ammoniumrhodanid in wäßr. Lösung (Co., SP., *C.* 1912 I, 1972). Bildung aus der schwarzen Form s. o. Geht in Chloroform-Lösung in die schwarze Form über (SP.). Verhalten beider Formen in verschiedenen Lösungsmitteln: SP. Beide Formen geben an der Luft Pyridin ab, die gelbe Form ist die stabilere (SP.). — $4C_5H_5N + FeCl_3$. Dunkelrote Krystalle (aus Pyridin) (SP., *C.* 1914 I, 2142). Über Phosphorpentoxyd haltbar. Löst sich in Wasser unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, in Alkohol und Aceton unter Zersetzung. Bei der Einw. von Äther entsteht ein Produkt der Zusammensetzung $3C_5H_5N + 2FeCl_3$. — $3C_5H_5N + 3HCl + 2FeCl_3$. *B.* Aus der Verbindung $4C_5H_5N + FeCl_3$ (s. o.) durch Einw. von konz. Salzsäure (Co., SP., *C.* 1912 I, 1973). Strohgelbe Krystalle. Monoklin. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: Co., SP. — $C_5H_5N + HCl + FeCl_3$ (*S.* 200). *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der Verbindung $4C_5H_5N + FeCl_3$ (s. o.) in konz. Salzsäure (Co., SP., *C.* 1912 I, 1972). Aus der Verbindung $C_5H_5N + FeOCl_2$ (s. o.) durch Einw. von konz. Salzsäure (Co., SP.). Gelb. — $3C_5H_5N + 3HBr + Fe_2Cl_2Br_4$. *B.* Aus der Verbindung $4C_5H_5N + FeCl_2$ durch Einw. von Bromwasserstoffsäure (D: 1,38) (Co., SP., *C.* 1912 I, 1973). Rotviolette, monokline Krystalle oder orangefarbenes Pulver. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: Co., SP. — $3C_5H_5N + 3HBr + 2FeBr_2$. *B.* Durch sehr langsames Eindunsten einer Lösung der vorangehenden Verbindung (Co., SP., *C.* 1912 I, 1972) oder der Verbindung $5C_5H_5N + FeBr_2 + H_2O$ (s. o.) (SP., *C.* 1914 I, 2142) in Bromwasserstoffsäure (D: 1,38).

Granatrote Krystalle. Löslich in Wasser. — $C_6H_5N + HBr + FeBr_3 + H_2O$. B. Durch Eindunsten einer Lösung der Verbindung $C_6H_5N + FeOBr_2$ (S. 63) in Bromwasserstoffsäure (Sp., C. 1914 I, 2142). Braune Blätter. Löslich in Wasser. — $4C_6H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$. Braungelbes, amorphes Pulver (Sp., C. 1914 I, 2142). Löslich in Wasser unter Zersetzung. unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — $4C_6H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$. Ziegelrotes, amorphes Pulver (Sp., C. 1915 II, 349). Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Toluol, löslich in Wasser unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Löslich in verd. Säuren. — $4C_6H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$. Braunrotes Pulver (Sp., C. 1916 I, 403). Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Pyridin. Wird durch Wasser allmählich unter Eisenhydroxyd-Bildung zersetzt. Leicht löslich in verd. Säuren. — $C_6H_5N + HFe(SO_4)_2 + 2H_2O$. Tafeln (WEINLAND, ENSGRABER, *Z. anorg. Ch.* 84, 365). — $C_6H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + 7NH_3 + 4H_2O$. B. Durch Überleiten von Ammoniak über die Verbindung $4C_6H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$ (Sp., C. 1914 II, 608). Bräunliches, amorphes Pulver. Verliert an der Luft Ammoniak. Unlöslich in Methanol, Alkohol und Toluol; leicht löslich in verd. Schwefelsäure und Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_6H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 7NH_3 + 4H_2O$. B. Beim Überleiten von Ammoniak über die Verbindung $4C_6H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$ (Sp., C. 1916 I, 404). Dunkelbraunes Pulver. Gibt an der Luft Ammoniak ab. Wird durch Wasser sofort zersetzt. — $C_6H_5N + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7NH_3 + 4H_2O$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (Sp., C. 1916 I, 403). Braunes Pulver. — $C_6H_5N + H_3Fe(PO_4)_2 + 2.5H_2O$. Stäbchen (WEINLAND, ENSGRABER, *Z. anorg. Ch.* 84, 357). — Salz der Dichlorobrenzcatechineisen(III)-säure (vgl. Ergw. Bd. VI, S. 381) $5C_6H_5N + 4FeCl_3(C_6H_5O_3)$. B. Aus Eisenchlorid und Brenzcatechin in Gegenwart von Pyridin in Acetophenon (WEINLAND, BINDER, B. 46, 883). Schwarzblaues Pulver. Schwer löslich in Alkohol mit schmutzig blauer Farbe, löslich in Wasser unter Zersetzung mit grüner Farbe. — Über eine komplexe Brenzcatechin-Eisen-Verbindung der Zusammensetzung $7C_6H_5N + Fe_2Cl_3(C_6H_5O_3)_3 + 2H_2O$ vgl. WEI., Br., B. 46, 879, 884. — Verbindungen mit Eisen(III)-acetylaceton. Zur Konstitution vgl. WEI., BASSLER, *Z. anorg. Ch.* 96, 113; REIHLEN, *Z. anorg. Ch.* 114, 80. Von WEI., BÄ. wurden folgende Verbindungen beschrieben: $[Fe_2Py_3(C_6H_5O_3)_4]Cl_3$, $[Fe_2Py_3(C_6H_5O_3)_3(C_6H_5O_2)_4]Cl_3$, $[Fe_2Py_4(C_6H_5O_3)_4(C_6H_5O_2)_4]Cl_3$, $[Fe_2Py_4(C_6H_5O_3)_4(C_6H_5O_2)_4]Cl_3$, $[Fe_2Py_3(C_6H_5O_3)_3(C_6H_5O_2)_6]Cl_3$, $[Fe_2Py_3(C_6H_5O_3)_3(C_6H_5O_2)_6(OH)]Cl_2$, $[Fe_2Py_3(C_6H_5O_3)_3(C_6H_5O_2)_4]Cl_3(SCN)_3$, $[Fe_2Py_3(C_6H_5O_3)_3(C_6H_5O_2)_4](SCN)_3$, $[Fe_2Py_4(C_6H_5O_3)_3(C_6H_5O_2)_4](SCN)_3$, $[Fe_2Py_4(C_6H_5O_3)_3(C_6H_5O_2)_4](SCN)_3$, $[Fe_2Py_4(C_6H_5O_3)_3(C_6H_5O_2)_4](SCN)_3$. — Verbindungen mit Ferriacetaten. Zur Konstitution der folgenden Salze vgl. REIN, Dissertation Würzburg [1928], S. 35, 38; vgl. a. GMEINING Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. No. 59, Teil B, S. 528. — $2C_6H_5N + Fe(C_2H_3O_2)_3 + Fe(OH)(C_2H_3O_2)_2$. Braungelbe Platten (WEI., GUSSMANN, B. 43, 2148; WEI., BECK, *Z. anorg. Ch.* 80, 417). — $4C_6H_5N + 2Fe(C_2H_3O_2)_3 + Fe(OH)_3 + Fe(MnO_4)(C_2H_3O_2)_2$ und ähnlich formulierte Salze s. WEI., G.; WEI., B., *Z. anorg. Ch.* 80, 403. — $3C_6H_5N + 2Fe(C_2H_3O_2)_3 + FeCl_3 + Fe(OH)_2Cl$. Gelbgrüne Nadeln (WEI., B., *Z. anorg. Ch.* 80, 430). — $3C_6H_5N + 2Fe(C_2H_3O_2)_3 + FeCl_3 + FeOCl$. Braune Oktaeder (WEI., B.). — $3C_6H_5N + 2Fe(C_2H_3O_2)_3 + FeBr_3 + FeOBr$. Dunkelgranatrote Oktaeder (WEI., B.). — $3C_6H_5N + 3Fe(C_2H_3O_2)_3 + Fe(OH)(C_2H_3O_2)_2$. Braungelbe Nadeln (WEI., B., *Z. anorg. Ch.* 80, 442). — $C_6H_5N + Fe(C_2H_3O_2)_3 + FeO(OH)$. Dunkelrote Krystalle (WEI., G.). — $C_6H_5N + 2Fe(C_2H_3O_2)_3 + Fe(OH)_2(C_2H_3O_2) + H_2O$. Kupferrotes Pulver (WEI., B., *Z. anorg. Ch.* 80, 446). — Acetat- und rhodanidhaltige Verbindungen mit Eisen(III)-acetylaceton s. o. — $3C_6H_5N + Fe(SCN)_3$. Dunkelgrüne Krystalle (BARBIERI, PAMPANINI, R. A. I. [5] 19 II, 593). Verändert sich langsam an Licht. Sehr leicht löslich in Aceton mit rotbrauner Farbe, schwerer in Alkohol, schwer in Äther mit roter Farbe, sehr schwer in Benzol mit violetter Farbe. — Verbindung mit methylxanthogensaurem Eisen $3C_6H_5N + Fe(C_2H_5OS_2)_3$. Goldgelbe Blättchen. Wird bei 70—80° schwarz; F: 88—90° (DUBSKY, *J. pr.* [2] 93, 152). Ziemlich beständig an der Luft. — Verbindung mit äthylxanthogensaurem Eisen $3C_6H_5N + Fe(C_2H_5OS_2)_3$. Goldgelbe Blättchen (Du., *J. pr.* [2] 90, 116).

Co $4C_6H_5N + CoF_2 + 3H_2O$. B. Aus der β -Form des Kobaltfluorid-tetrahydrats und Pyridin (COSTĂGHESCU, C. 1911 II, 747). Rote Krystalle. Gibt an der Luft Pyridin ab. Wird durch Alkohol zersetzt. — Im System Pyridin-Kobaltchlorid existiert zwischen —50,3° und +15° als feste Phase die Verbindung $6C_6H_5N + CoCl_2$, zwischen +15° und +70° die Verbindung $4C_6H_5N + CoCl_2$ (S. 200) und zwischen +70° und +90° die Verbindung $2C_6H_5N + CoCl_2$ (S. 200) (PEARCE, MOORE, *Am. Soc.* 50, 223); die letzte Verbindung schmilzt zwischen 195° und 200° (P., M.). — $3C_6H_5N + CoSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$. Violette Krystallpulver (SPACU, C. 1915 II, 349). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Säuren. Geht an der Luft in die folgende Verbindung über. — $2C_6H_5N + CoSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$. Rosa Krystallpulver. An der Luft beständig. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Gibt beim Kochen mit Pyridin die vorangehende Verbindung. — $4C_6H_5N + CoSO_4$. Rotviolette Nadeln

(CALZOLARI, R. A. L. [5] 24 I, 924). — $10\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 4\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{CoO}$ ¹⁾. Orangerote Prismen (SCAGLIARINI, R. A. L. [5] 21 II, 154; G. 43 II, 460). Ziemlich leicht löslich in Aceton. — Verbindung mit einem Kobaltsalz des Brenzcatechins $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 5\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 + 4\text{CoC}_6\text{H}_4\text{O}_2$. Fleischrote Nadeln (WEINLAND, DÖTTINGER, Z. anorg. Ch. 102, 238). Schwer löslich in Wasser. — Verbindung mit Kobaltfermat $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{Co}(\text{CHO}_2)_2$. Blaßrosa Krystallpulver. F: 115° (GROSSMANN, JÄGER, Z. anorg. Ch. 73, 65). Löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Chloroform. Verliert Pyridin an der Luft. — Verbindung mit Kobaltpalmitat $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{Co}(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2$. Hellrote Tafeln. F: 64° (KOENIG, Am. Soc. 36, 956). — Verbindung mit Kobaltstearat $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$. Hellrote Tafeln. F: $70,4^\circ$ (KOE.). — Salz der Dioxalatotriamminkobaltisäure $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 2\text{H}_2\text{O}$. Amorphes Pulver (WERNER, A. 406, 276). — Hydroxoquodiammin-dipyridinkobalt(III)-dithionat $[\text{CoPy}_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]\text{S}_2\text{O}_6$ (S. 202). Magnetische Suszeptibilität: ROSENBOHM, Ph. Ch. 93, 697. Wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid zersetzt (DUBSKY, J. pr. [2] 90, 105). — Dichlorotetrapyridinkobalt(III)-chlorid $[\text{CoPy}_4\text{Cl}_2]\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ (S. 202). D: 1,399 (LORENZ, POSEN, Z. anorg. Ch. 98, 221). Dichte des entwässerten Salzes: 1,461 (L., P.). Überführungszahlen und elektrische Leitfähigkeit wäBr. Lösungen: L., P., Z. anorg. Ch. 96, 86, 95. — Verbindung mit Oktammin- μ -amino- μ -nitro-dikobalt(III)-nitrat $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + [\text{Co}_2(\text{NH}_2 \cdot \text{NO}_2)(\text{NH}_3)_8](\text{NO}_3)_4$. Fleischfarbene Krystalle (WERNER, A. 375, 56).

$4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{NiF}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. B. Aus Nickelfluoridtetrahydrat und Pyridin auf dem Ni Wasserbad (COSTACHESCU, C. 1911 II, 747). Azurblaue Krystalle. In Pyridin-Atmosphäre haltbar; gibt an der Luft Pyridin ab. — $10\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{NiCl}_2 + \text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Blaue Nadeln (aus Pyridin) (SPACU, C. 1916 II, 579). Schwer löslich in Chloroform, Methanol und Aceton, unlöslich in Toluol und Xylol; leicht löslich in kaltem Wasser unter Zersetzung. Verliert an der Luft Pyridin. Wird durch Alkohol und Äther zersetzt. — $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{NiF}_2$. Gelbgrün, krystallinisch (EPHERAIM, LINN, B. 46, 3754). Geht in Gegenwart von Alkohol in eine krystall-alkoholhaltige blaue Verbindung über, die auf Ton im Exsiccator den Alkohol wieder abspaltet. — $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Schwach grünlichblaues Pulver (SPACU, C. 1915 II, 349). An der Luft ziemlich beständig. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform, Äther und Pyridin. Löst sich leicht in verd. Säuren. Wird durch Alkohol und Methanol in der Siedehitze zersetzt. — $4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{NiS}_2\text{O}_6$. Blaue Nadeln (CALZOLARI, R. A. L. [5] 24 I, 924). — $4\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{NiS}_2\text{O}_6$. Hellblaue Nadeln (BARBIERI, CALZOLARI, Z. anorg. Ch. 71, 353). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Grüne Krystalle (aus Alkohol + Pyridin) (SCAGLIARINI, R. A. L. [5] 21 II, 151; G. 43 II, 457). Zersetzt sich nach längerer Zeit an der Luft unter Entwicklung nitroser Gase. — Verbindung mit Nickelfermit $3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{Ni}(\text{CHO}_2)_2$. Blaßgrünes Pulver (GROSSMANN, JÄGER, Z. anorg. Ch. 73, 64). Verfärbt sich bei ca. 200° . Unlöslich in Äther und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und kaltem Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol unter Abscheidung von Nickelhydroxyd. Gibt an der Luft sehr langsam Pyridin ab. — Verbindung mit Nickelstearat $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{Ni}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$. Bläulichgrüne Tafeln. F: $85,4^\circ$ (KOENIG, Am. Soc. 36, 954, 956). Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln: KOE. Absorptionsspektrum in Pyridin und in Tetrachlorkohlenstoff: KOE. — Verbindung mit methyl-xanthogensaurem Nickel $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Blaßgrünes Krystallpulver. Verfärbt sich bei 100° ; F: $107\text{--}108^\circ$ (Zers.) (DUBSKY, J. pr. [2] 93, 147). An der Luft wenig beständig. — Verbindung mit äthylxanthogensaurem Nickel $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$. Grün. F: 124° (Zers.) (DU., J. pr. [2] 93, 157).

$2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{RuCl}_3$. Zerfließliche gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure) (GUTBIER, Ru KRAUSS, J. pr. [2] 91, 112). — $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{RuCl}_4$. Braune Nadeln (Gu., B. 44, 307). Rh — $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{HBr} + \text{RuBr}_4$. Blauschwarze Nadeln (Gu., B. 44, 308). — $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]\text{OH Pd} + 2\text{OsO}_4$. B. Beim Vermischen einer alkal. Lösung von Osmiumtetroxyd mit einer kalt-Os gesättigten Lösung von $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (Tschugajew, C. r. 197, 163). Gelbe Blättchen. — $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$. B. Aus Kaliumoxalat und $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (Tschu., Bl. [4] 25, 234). Blaßgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{PdI}_2$. Dunkelgelbes Krystallpulver (Gu., FELLNER, Z. anorg. Ch. 95, 167). — $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Goldgelbe Krystallmasse (Gu., Fe.). — $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{HCl} + \text{OsCl}_4$. Tafeln (Gu., B. 44, 311). Rhombisch (LENK). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser und verd. Salzsäure (Gu.). — $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\text{HBr} + \text{OsBr}_4$. Dunkelrotbraune Blättchen (Gu., MEHLER, Z. anorg. Ch. 89, 330). Rhombisch.

Pentachloropyridiniridiate $\text{Me}_3[\text{IrPyCl}_5]$. B. Durch kurzes Kochen von Pyridin Ir mit $\text{M}_2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ oder mit $\text{Me}_3[\text{IrCl}_6]$ in Wasser (DELÉPINE, C. r. 152, 1391; Bl. [4] 9,

¹⁾ Konnte von LE BOUCHER, An. Españ. 24 [1926], 92 nicht erhalten werden.

711). Die Salze werden durch Chlor, Salpetersäure oder Königswasser zu Pentachloropyridinirideaten $Me[IrPyCl_5]$ oxydiert. Die Alkalisalze werden durch konz. Schwefelsäure bei 100° oder durch siedende Natriumsulfid-Lösung zersetzt. — $(NH_4)_3[IrPyCl_5] + 2H_2O$. Orangerote Nadeln (aus Wasser) (DE.). Verliert das Wasser bei 100° nur teilweise. — $Na_3[IrPyCl_5] + aq$. Rote Nadeln (DE.). Verwittet an der Luft und geht dabei in das Trihydrat über. — $Na_3[IrPyCl_5] + 3H_2O$. Fahlrot (DE.). Das bei 100° vollständig entwässerte Salz zieht an der Luft $3H_2O$ an. — $K_3[IrPyCl_5] + 3H_2O$. Granatrote Tafeln (aus Wasser) (DE.). Löslich in etwas mehr als 2 Tln. kaltem Wasser, leichter löslich in heißem Wasser. Geht beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf $150-160^\circ$ in Kaliumhexachloriridiat $K_6[IrCl_6]$ über. — $Ag_3[IrPyCl_5]$. Gelblicher, amorpher Niederschlag (DE.). — $(AgNH_4)_3[IrPyCl_5] + H_2O$. Lachs-farbene Krystalle (aus Wasser) (DE.). Verliert an der Luft Ammoniak. — $Hg_3[IrPyCl_5]$. Gelber, amorpher Niederschlag (DE.). Unlöslich. Wird durch Salzsäure und Chloride rasch unter Bildung von Mercurchlorid zersetzt. — $Tl_3[IrPyCl_5]$. Fleischfarbene Nadeln (aus Wasser) (DE.). Löslich in 3250 Tln. Wasser bei 20° . Wird durch Salpetersäure violett gefärbt. — $Pb[IrPyCl_5]$. Orangegelbe Nadeln oder goldgelbe Tafeln (DE.). Löslich in 6000 Tln. Wasser bei 20° . Wird durch Schwefelsäure schwer zersetzt. ●● — $(NH_4)_3H[IrPy(OH)(SO_4)_2] + 10H_2O$. B. Durch Kochen von Pyridin mit $(NH_4)_3H[IrPy(OH)(SO_4)_2]$ (DE., C. r. 151, 879). Grün. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser. — Die folgenden Salze gleichen in ihren Eigenschaften dem vorangehenden Ammoniumsalz: $Na_3H_2[IrPy(OH)(SO_4)_2] + 4H_2O$; $K_4H_2[IrPy(OH)(SO_4)_2] + 6H_2O$; $Ag_4H_2[IrPy(OH)(SO_4)_2] + 3H_2O$ (DE.). — $Ba_3H_2[IrPy(OH)(SO_4)_2]$ + $9H_2O$. Grünlichgelb bis grasgrün. Sehr schwer löslich in Wasser (DE.). — $2C_6H_5N + IrCl_4$ (S. 204). Zur Bildung vgl. GUTBIER, Z. anorg. Ch. 89, 341. — $2C_6H_5N + 2HCl + IrCl_4$ (S. 204). Dunkelbraune Blättchen (GU., Z. anorg. Ch. 89, 340). — ● Pentachloropyridinirideate $Me[IrPyCl_5]$. B. Aus den Pentachloropyridiniridiaten $Me_3[IrPyCl_5]$ (S. 65) durch Oxydation mit Chlor, Salpetersäure oder Königswasser (DE., C. r. 152, 1392, 1589; BL. [4] 9, 713, 771). Bei der Umsetzung mit Mercurosalzen entsteht Mercuropentachloropyridiniridiat $Hg_3[IrPyCl_5]$ (s. o.) (DE., C. r. 152, 1590; BL. [4] 9, 774). Bei Einw. von Alkalien, Jodiden, Nitraten usw. bilden sich die entsprechenden Pentachloropyridiniridiate (DE.). Aus stark saurer Lösung zieht Amylalkohol die violette Säure aus (DE., BL. [4] 9, 775). Farbreaktionen der Alkalisalze mit organischen Basen: DE., BL. [4] 9, 775. — $NH_3[IrPyCl_5]$. Dunkelrote Krystalle (DE., BL. [4] 9, 778). Löslich bei 20° in 165 Tln. Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $Na[IrPyCl_5] + aq$. Dunkelrote Nadeln (DE., BL. [4] 9, 777). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $K[IrPyCl_5]$. Violettrote Krystalle (DE.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $Cs[IrPyCl_5]$. Rote Krystalle (DE.). Löslich bei 15° in 3300 Tln. Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Rb[IrPyCl_5]$. Dunkelbraune Krystalle (DE.). Löslich bei 15° in 1200 Tln. Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $Ag[IrPyCl_5]$. Violette Nadeln (DE.). Unlöslich. Wird durch Wasser in Silberpentachloropyridiniridiat $Ag_3[IrPyCl_5]$ übergeführt. — $Tl[IrPyCl_5]$. Violette Nadeln (DE.). Unlöslich. Wird durch Wasser in Thalliumpentachloropyridiniridiat übergeführt. — $C_6H_5N + H[IrPyCl_5]$. Schwarze Nadeln (DE.). Löst sich bei 15° in 1400 Tln. Wasser, leichter löslich in heißem Alkohol. ●●

Pt Tetrapyridinplatin(II)-chlorid $[PtPy_4]Cl_2 + 3H_2O$ (S. 204). D: 1,736; Dichte des entwässerten Salzes: 1,898 (LORENZ, POSEN, Z. anorg. Ch. 96, 221). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25° : L., P., Z. anorg. Ch. 96, 96. — trans-Dipyridindiamminplatin(II)-chlorid $[PtPy_2(NH_3)_2]Cl_2 + H_2O$ (S. 205). D: 2,117; Dichte des entwässerten Salzes: 2,139 (L., P., Z. anorg. Ch. 96, 221). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 20° : L., P., Z. anorg. Ch. 96, 95. — trans-Dihydroxylamindipyridinplatin(II)-chlorid $[PtPy_2(NH_2 \cdot OH)_2]Cl_2$. B. Durch kurzes Erhitzen von Pyridin mit trans-Dichlorodihydroxylaminplatin (TSCHUGAJEW, TSCHERNJAJEW, Ж. 51, 229; C. 1923 III, 731; Soc. 113, 895). Krystalle (aus Wasser). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure trans-Dichlorodipyridinplatin (s. u.). — $[PtPy_2(NH_2 \cdot OH)_2]Cl_2 + PtCl_2$. Hellrosa Prismen (TSCHU., TSCHERN.). — trans-Dichlorodipyridinplatin, „Platosopyridinchlorid“ $[PtPy_2Cl_2]$ (S. 205). B. Aus der cis-Form und der trans-Form von Kaliumdichlorodisulfaminoplatinat $K_2[Pt(SO_3NH_2)_2Cl_2]$ durch Einw. von Pyridin (KIRMREUTHER, B. 44, 3118, 3119). — $H[PtPy(NH_2)Cl(SO_3)]$ (?). B. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßr. Suspension von $[PtPy(NH_2)Cl_2]$ (?) bei 100° (OSTROMYSLENSKI, BERGMAN, Ж. 43, 622; B. 43, 2771). Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 173° . Monoklin-prismatisch (FERSMANN, B. 43, 2772; C. 1913 I, 1661). — $2C_6H_5N + 2HCl + PtCl_4$ (S. 206). Rotgelbe Nadeln. F: $262-264^\circ$ (Zers.) (R. MEYER, TANZEN, B. 46, 3196). — $2C_6H_5N + 2HBr + PtBr_4$. Rotbraune Krystalle. Schmilzt nicht unterhalb 270° (GUTBIER, B. 43, 3232); zersetzt sich bei ca. 280° (WEINHAGEN, H. 105, 253). Beim Erhitzen mit Wasser entsteht $[PtPy_2Br_4]$. — $2C_6H_5N + 2HI + PtI_4$. Roter Niederschlag (DATTA, Soc. 103, 429). — $[PtPy_2Br_4]$. B. Beim Erhitzen der wäßr. Lösung von Pyridinbromoplatinat (WEI.). Gelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich. Verkohlt bei ca. 150° .

Salze und additionelle Verbindungen aus Pyridin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuches abgehandelt sind.

a) Verbindungen mit acyclischen und isocyclischen Stoffen.

Verbindung mit Kohlenstofftetrabromid $C_5H_5N + 2CBr_4$. Krystalle (aus Chloroform). Färbt sich bei 155° dunkel, schmilzt bei 218–220° (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* 33, 1584). D_{20}^{20} : 2,70. Dampfdruck und Dissoziationsdruck zwischen 26° und 212°: D., D. Wird durch Wasser unter Bildung von Pyridin-hydrobromid und Kohlendioxyd zersetzt. — Verbindungen mit Jodoform: $3C_5H_5N + CHI_3$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 183° (DEHN, CONNER, *Am. Soc.* 34, 1413). — $C_5H_5N + CHI_3$. B. Aus der Verbindung $3C_5H_5N + CHI_3$ durch Einw. von Luft-Feuchtigkeit (DEHN, C., *Am. Soc.* 34, 1414). Gelbe Krystalle (aus Chloroform). Gibt mit Wasser Pyridin-hydrojodid, Jodoform und Jodsäure. — Verbindungen mit Phenol: $C_5H_5N + C_6H_5O$. F: ca. –9° (BRAMLEY, *Soc.* 109, 475; HATCHER, SKIRROW, *Am. Soc.* 39, 1945). Bildet ein Eutektikum mit Pyridin bei –57° und 19,2 Mol-% Phenol, mit der Verbindung $C_5H_5N + 2C_6H_5O$ bei –10,8° und 53,7 Mol-% Phenol (BR.; vgl. H., SK.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Naphthalin: H., SK., *Am. Soc.* 39, 1952, 1959; vgl. a. SK., BINMORE, *Am. Soc.* 40, 1431. — $C_5H_5N + 2C_6H_5O$. F: ca. 6° (BR.), ca. 4° (H., SK.). Bildet Eutektika mit Phenol (bei –2,4° und 76,8 Mol-% Phenol) und mit der vorangehenden Verbindung (s. bei dieser) (BR.; vgl. a. H., SK.). — Verbindung mit 2-Chlorphenol $C_5H_5N + C_6H_4OCl$. F: –21,6° (BR., *Soc.* 109, 489). Bildet ein Eutektikum mit Pyridin bei –63,0° und 23,1 Mol-% 2-Chlor-phenol, mit 2-Chlor-phenol bei –36,9° und 66,1 Mol-% 2-Chlor-phenol. — Verbindung mit Pikrinsäure, Pyridin-pikrat $C_5H_5N + C_6H_3O_7N_3$ (S. 208). Wärmetönung der Bildung aus den Komponenten: VANZETTI, GAZZABIN, *R. A. L.* [5] 24 II, 529; G. 48 I, 147. F: 164°. — Verbindung mit o-Kresol $C_5H_5N + C_6H_4O$. F: 1,3° (BR., *Soc.* 109, 476; vgl. HATCHER, SKIRROW, *Am. Soc.* 39, 1945). Bildet Eutektika mit Pyridin bei –51° und 11,9 Mol-% o-Kresol, mit o-Kresol bei –33,8° und 68,2 Mol-% o-Kresol (BR.; vgl. H., SK.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Naphthalin: H., SK. — Verbindungen mit p-Kresol: $C_5H_5N + C_6H_4O$. F: 2° (BR., *Soc.* 109, 479; H., SK., *Am. Soc.* 39, 1945). Bildet Eutektika mit Pyridin bei –50,8° und 12,8 Mol-% p-Kresol und mit der Verbindung $C_5H_5N + 2C_6H_4O$ bei –1,4° und 55 Mol-% p-Kresol (BR.; vgl. H., SK.). — $C_5H_5N + 2C_6H_4O$. F: 6,2° (BR.; vgl. H., SK.). Bildet Eutektika mit p-Kresol (bei –2,05° und 77 Mol-% p-Kresol) und mit der vorangehenden Verbindung (s. bei dieser) (BR.; vgl. H., SK.). — Verbindung mit 4-[p-Tolyl-sulfon]-phenyljodidchlorid (s. Ergw. Bd. VI, S. 208) $2C_5H_5N + C_{13}H_{11}O_2Cl_2S$. B. Aus [4-Jod-phenyl]-p-tolyl-sulfon beim Chlorieren in wäbr. Pyridin-Lösung (WILLGERODT, FLOCKSTIES, *J. pr.* [2] 85, 200). Amorphe Masse. Zersetzt sich bei 118–120°. — Verbindung mit 3.4.6-Trinitro-guajacol $C_5H_5N + C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 194–195° (bei schnellem Erhitzen) (POLLECOFF, ROBINSON, *Soc.* 113, 654). — Verbindungen mit Metallbrenzcatechinenten s. bei den Salzen des Pyridins mit den entsprechenden Metallen. — Salz der Oxymethylphosphonsäure¹⁾ $C_5H_5N + CH_3O_3P$. Nadeln (aus Alkohol). F: 105° (PAGE, *Soc.* 101, 430). Gibt leicht Pyridin ab. — Verbindung mit Eisen(III)-acetylaceton s. S. 64. — Verbindung mit Resacetophenon $C_5H_5N + C_8H_8O_3$. Krystalle (PFEIFFER, A. 398, 194). — Verbindung mit 2.4-Dioxy-benzophenon $C_5H_5N + C_{13}H_{10}O_5$. Tafeln. F: 58° (PR.). — Verbindung mit 2-Oxy-anthrachinon $C_5H_5N + C_{14}H_8O_3$. Orangegelbe Nadeln (PR., A. 398, 190). — Verbindung mit Alizarin $C_5H_5N + C_{14}H_8O_4$. Orangefarbenes Pulver (PR., A. 398, 190). — Verbindung mit einem basischen Zinnsalz des Alizarins $C_5H_5N + 2C_{14}H_8O_4Sn$. B. Durch Einw. von Pyridin und Wasser auf die Verbindung $C_{14}H_8O_4Cl_2Sn + 0,25C_5H_5N$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 712) (PR., A. 398, 179). Nicht ganz rein dargestellt. Orangerotes Pulver. Sehr leicht löslich in Pyridin, die Lösung ist orangefarben; schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser. Gibt mit verd. Salzsäure oder mit Kalilauge Alizarin. Einw. von Soda-Lösung und Ammoniak: PR. Färbisches Verhalten: PR. — Verbindung mit 1.7-Dioxy-anthrachinon $C_5H_5N + C_{11}H_8O_4$. Gelbe Nadeln. Verwittet an der Luft (PR., A. 398, 193). — Verbindung mit 2.3-Dioxy-anthrachinon $C_5H_5N + C_9H_6O_4$. Bräunlichgelbe, goldglänzende Blättchen (PR., A. 398, 191). — Verbindung mit 2.6-Dioxy-anthrachinon $C_5H_5N + C_{14}H_8O_4$. Gelbe Tafeln. Verwittet an der Luft unter Abgabe von Pyridin (PR., A. 398, 192). — Verbindung mit 1.2.4-Trioxo-anthrachinon $C_5H_5N + C_{11}H_6O_5$. Dunkelrote Nadeln (PR., A. 398, 193). — Verbindung mit 1.4.6-Trioxo-anthrachinon $C_5H_5N + C_{14}H_8O_5$ (DIMBOTH, FICK, A. 411, 329). — Verbindung mit 3.5.8-Trioxo-1-methyl-anthrachinon $C_5H_5N + C_{15}H_{10}O_5$ (D., F., A. 411, 330). — Verbindung mit 4.5.7-Trioxo-2-methyl-anthrachinon (Frangulaemodin) $C_5H_5N + C_{15}H_{10}O_5$. Orangefarbene Nadeln (OESTERLE, HAUGSETH, *Ar.* 253, 329).

¹⁾ Zur Bezeichnung „Phosphonsäure“ vgl. Ergw. Bd. XV/XVI, S. 425 Anm. 1.

Verbindungen mit Metallformiaten und Metallcyaniden s. bei den Salzen des Pyridins mit den entsprechenden Metallen. — Pyridinacetat. Kryoskopisches Verhalten von Pyridinacetat und von Gemischen mit Kaliumformiat und Anilinacetat in Eisessig: SSACHANOW, *Ж.* 48, 369; *C.* 1924 I, 2409. — Verbindungen mit Metallacetaten, -chloracetaten, -trichloracetaten, -palmitaten und -stearaten s. bei den Salzen des Pyridins mit den entsprechenden Metallen. — Salz der Benzoesäure $C_6H_5N + C_7H_5O_2$. F: 43,7° (BASKOW, *Ж.* 48, 1701; *C.* 1915 II, 149). Bildet Eutektika mit Pyridin bei 5 Mol-% Benzoesäure, mit Benzoesäure bei 42,8° und 55 Mol-% Benzoesäure. — Salze der 2-Nitrobenzoesäure: $C_6H_5N + C_7H_5O_4N$. Gelbe Tafeln. F: 46° (PREIFFER, *B.* 47, 1588). — $C_6H_5N + 2C_7H_5O_4N$. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 75° (Pr.). — Salze der 3-Nitrobenzoesäure: $C_6H_5N + C_7H_5O_4N$. Gelbliche Nadeln. F: 106° (Pr.). — $C_6H_5N + 2C_7H_5O_4N$. Gelbliche Tafeln. F: 122° (Pr.). — Salze der 4-Nitrobenzoesäure: $C_6H_5N + C_7H_5O_4N$. Gelbliche Blättchen. Sintert bei ca. 170°; F: 225° (Pr.). — $C_6H_5N + 2C_7H_5O_4N$. Gelbliche Blättchen. F: 225° (Pr.). — Salze der 6-Chlor-3-nitrobenzoesäure: $C_6H_5N + C_7H_4O_4NCl$. Nadeln oder Prismen (aus Pyridin). F: ca. 114° (Pr.). — $C_6H_5N + 2C_7H_4O_4NCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 129° (Pr.). — Salze der 2,4-Dinitrobenzoesäure: $C_6H_5N + C_7H_4O_6N_2$. Gelbliche Nadeln. F: 115° (Pr.). — $C_6H_5N + 2C_7H_4O_6N_2$. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 141—142° (Pr.). — Salze der 3,5-Dinitrobenzoesäure: $C_6H_5N + C_7H_4O_6N_2$. Gelbliche Nadeln. F: 162° (Pr.). — $C_6H_5N + 2C_7H_4O_6N_2$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (Pr.). — Salze des inaktiven Zimtsäuredichlorids: $C_6H_5N + C_9H_6O_2Cl_2$. Gelbliche Krystalle. F: 85° (Pr.). — $C_6H_5N + 2C_9H_6O_2Cl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 121—122° (Pr.). — Salze des inaktiven Zimtsäuredibromids: $C_6H_5N + C_9H_6O_2Br_2$. Krystalle. F: 110° (Pr.). — $C_6H_5N + 2C_9H_6O_2Br_2$ (*S.* 208). Prismen (aus Alkohol). F: 138° (Pr.). — Salz der α -Jod-zimtsäure $C_6H_5N + C_9H_5O_2I$ (*S.* 208). F: 165° (JAMES, *Soc.* 108, 1370). — $C_6H_5N + C_9H_5O_2I + I_2$. Rote Prismen. Zersetzt sich bei 110° (J.). — Oxalat $C_6H_5N + C_8H_6O_4$ (*S.* 208). Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (Pr., *B.* 47, 1590). — Verbindungen mit Metalloxalaten s. bei den Salzen des Pyridins mit den entsprechenden Metallen. — Salz der Malonsäure $C_6H_5N + 2C_3H_4O_4$. Nicht rein dargestellt. Tafeln. F: ca. 68° (Pr.). — Salz der Bernsteinsäure $C_6H_5N + C_4H_6O_4$. Prismen und Tafeln. F: 65° (Pr.). Verwittet an der Luft. — Salze der Mesodibrombernsteinsäure: $2C_6H_5N + C_4H_4O_4Br_2$. Pulver (Pr.). Geht beim Aufbewahren über Phosphorpentoxyd in das folgende Salz über. — $C_6H_5N + C_4H_4O_4Br_2$ (*vgl.* *S.* 208). Nadeln (aus Alkohol oder pyridinhaltigem Wasser). F: ca. 143° (Zers.) (PF., LANGENBERG, *B.* 43, 2930). Schwer löslich in Benzol, Ligroin und Äther. Löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe, beim Kochen der Lösung tritt Zersetzung ein. — Salz der Maleinsäure $C_6H_5N + C_4H_4O_4$. Krystalle. F: 105° (Lutz, *B.* 43, 2638; *vgl.* a. Pf., *B.* 47, 1592). Gibt bei kurzem Erhitzen auf den Schmelzpunkt die inaktive Form des Betains des N-[α,β -Dicarboxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyds (*S.* 79) (L.). — Salz der Brommaleinsäure $C_6H_5N + C_4H_3O_4Br$. Krystalle (aus Äther). F: ca. 94—100° (Pf., *LA.*, *B.* 43, 2931). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe. — Salze der Fumarsäure: $2C_6H_5N + C_4H_4O_4$. Nadeln. Schmilzt bei ca. 105° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei ca. 115° unter Bläschenbildung klärt (Pr., *B.* 47, 1591). Verwittet an der Luft. — $C_6H_5N + C_4H_4O_4$ (*S.* 208). Krystalle. Sintert bei ca. 125—130°; schmilzt bei ca. 188° (Zers.) (Pr.). Verwittet an der Luft langsam. Löslich in Wasser. — Neutrales Salz der d-Camphersäure. [α]_D²⁰: +25,9° (Alkohol; c=5), +27,1° (Alkohol; c=2,5) (HILDRICH, *Soc.* 99, 228). — Saures Phthalat $C_6H_5N + C_8H_6O_4$. Nadeln. F: 86° (Pr., *B.* 47, 1592). — Saures Salz der Isophthalsäure $C_6H_5N + C_8H_5O_4$. Nadeln. Verwittet an der Luft unter Abgabe von Pyridin (Pr., *B.* 47, 1593). — Salz der Terephthalsäure $2C_6H_5N + C_8H_4O_4$. Prismen. Verwittet an der Luft unter Abgabe von Pyridin (Pr.). — Verbindungen mit Metallrhodaniden s. bei den Salzen des Pyridins mit den entsprechenden Metallen. — Verbindungen mit Thioharnstoff: $C_6H_5N + 2CH_4N_2S + HCl$. B. Bei der Umsetzung von Thioharnstoff und Triphenylmethylchlorid in heißem Pyridin (E. v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] 82, 523). Prismen. F: 176°. — $C_6H_5N + 2CH_4N_2S + HI$. Nadeln. F: 157° (ATKINS, WERNER, *Soc.* 101, 1989). — Verbindungen mit Metall-methyl- und -äthylxanthogenaten s. bei den Salzen des Pyridins mit den entsprechenden Metallen. — Salze der Salicylsäure: $C_6H_5N + C_7H_5O_3$. Tafeln und Prismen. F: ca. 60° (Pr., *B.* 47, 1587). — $C_6H_5N + 2C_7H_5O_3$. Bisweilen violettstichige Tafeln (aus Alkohol). F: ca. 89° (Pr.). — Salze mit Metallverbindungen der Salicylsäure, m-Kresotinsäure und der Oxynaphthoesäuren s. bei den Verbindungen des Pyridins mit Metallsalzen und komplexen Säuren. — Salze der 4-Nitro-4'-methoxy-stilben-carbonsäure-(2): $3C_6H_5N + 2C_{16}H_{13}O_5N$. Orangerote Krystallmasse (Pr., *B.* 49, 2438). — $C_6H_5N + C_{16}H_{13}O_5N$. Grünlichgelbe Nadeln (Pr., *B.* 49, 2438). — Salz der 2-Nitro-2'-methoxy-stilben-carbonsäure-(4). Gelbe Nadeln (Pr., *B.* 49, 2432). — Salze der 2-Nitro-4'-methoxy-stilben-carbonsäure-(4): a) Gelbes Salz $C_6H_5N + C_{16}H_{13}O_5N$. Gelbe Nadeln (Pr., *B.* 49, 2435). Bei vorsichtigem Erhitzen auf 90—100°

entsteht die orangefarbene Form der Säure (Ergw. Bd. X, S. 162) (Pr., B. 48, 1801). — b) Orangegelbes Salz $C_6H_5N + C_{10}H_{13}O_5N$. Orangegelbe Nadeln (Pr., B. 49, 2435). Geht bei Berührung mit Pyridin allmählich in das gelbe Salz über (Pr., B. 49, 2436). — d-Tartrat $2C_6H_5N + C_6H_8O_6 + 11\frac{1}{2}H_2O$. Schuppen. F: 158° (HILDITCH, Soc. 99, 229, 237). $[\alpha]_D^{25}$: +19,3° (Wasser; c = 5), +18,7° (Wasser; c = 2,5) (H.); $[\alpha]_D^{25}$: +19,2° (Wasser; c = 3) (CASALE, R. A. L. [5] 261, 436; G. 47 I, 194). — Saures d-Tartrat $C_6H_5N + C_6H_8O_6$ (S. 209). $[\alpha]_D^{25}$: +18,5° (Wasser; c = 2,3) (CA.). — Citrat. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, M. 31, 419. — Salz der Phenylbrenztraubensäure. B. Aus dem Monohydrat des Phenyl-oxymaleinsäureanhydrids (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 284) und Pyridin (BOUGAULT, C. r. 162, 761). — Salz der Anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_6H_5N + C_{18}H_8O_4$. Prismen. Verliert beim Erhitzen auf ca. 100° quantitativ Pyridin (O. FISCHER, J. pr. [2] 92, 53). — Salze des Oxalylacetessigsäureäthylesters (Ergw. Bd. X, S. 412): $C_6H_5N + C_8H_8O_5$. B. Aus der α -Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters und der äquimolekularen Menge Pyridin in feuchtem Essigester (WISLICIENUS, SCHÖLLKOPF, J. pr. [2] 95, 287). Gelbliche Nadeln mit $3H_2O$. F: 55° ; schmilzt wasserfrei bei ca. 98° . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther. Zersetzt sich an der Luft. Liefert mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Äther die α -Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters. — $C_6H_5N + C_{16}H_{14}O_6$. B. Aus dem vorangehenden Salz beim Kochen mit Alkohol (W., SCH., J. pr. [2] 95, 287). Beim Kochen der α -Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters mit Pyridin und Alkohol (W., SCH.). Bei kurzem Kochen der β -Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters mit 0,5 Mol Pyridin in Aceton (W., SCH.). Orangerote Prismen (aus Methanol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Gibt mit verd. Schwefelsäure die β -Form des Oxalylacetessigsäureäthylesters. — Salz des Rheins (Ergw. Bd. X, S. 510) $C_6H_5N + C_{18}H_{16}O_6$. Orangefarbene Nadeln (TUTIN, CLEWER, Soc. 99, 951); bräunlichgelbe Nadeln (OESTERLE, HAUGSETH, Ar. 253, 328). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (OE., H.). — Salz der [d-Campher]- π -sulfonsäure. $[\alpha]_D^{25}$: +31,4° (Chloroform; c = 5), +31,7° (Chloroform; c = 2,5) (HILDITCH, Soc. 99, 228).

Verbindung mit Diphenylcarbamidsäurechlorid $C_6H_5N + C_{13}H_{10}ONCl$ (S. 209) ist als N-Diphenylaminoformyl-pyridiniumchlorid (S. 78) eingeordnet worden. — Verbindung mit p-Nitroso-dimethylanilin $4C_6H_5N + C_8H_{10}ON_2$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: ca. 5° (KREMAN, WLK, M. 40, 63, 76). Bildet ein Eutektikum mit p-Nitroso-dimethylanilin bei $-0,5^\circ$ und ca. 65 Gew.-% Pyridin. — Salz des 2,4,6-Trinitro-3-methylnitramino-phenols (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 140). F: 145° (Zers.) (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, Akad. Amsterdam Vers. 22 [1913], 298). — Verbindung mit 5-Amino-1-benzylmercapto-anthrachinon $2C_6H_5N + C_{21}H_{12}O_2NS$. Grünliche, metallglänzende Nadeln (GATTERMANN, A. 393, 169). — Salz der 2-Pikryl-amino-benzoesäure $C_6H_5N + 2C_{13}H_9O_5N_3$. Gelbrote Tafeln (CROCKER, MATTHEWS, Soc. 99, 308). Verliert Pyridin beim Erhitzen. Unlöslich in Äther; wird durch Wasser, Methanol und Alkohol zersetzt. — Salz des [Benzol-sulfonsäure-(1)]-(4-azo4)-[N,N-dimethylanilins] $C_6H_5N + C_{14}H_{18}O_3N_3S$. Orangegelbe Blättchen (aus Pyridin + Ligroin) (HANTZSCH, B. 46, 1538). — Salz des Kongorots. Rote Krystallmasse (H., B. 48, 165). — Verbindung mit Anthrachinon-diazohydroxylamid-(1) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 412) $C_6H_5N + C_{14}H_8O_3N_3$. Rote Blätter (GATTERMANN, EBERT, B. 49, 2118).

Verbindungen mit Organozinnhalogeniden: $2C_6H_5N + (C_6H_5)_3SnCl$. Krystalle. F: $81-84^\circ$ (PREIFFER, Z. anorg. Ch. 71, 119). Leicht löslich in Benzol, Pyridin, Alkohol und Äther. Verwirrt an der Luft und über Phosphorpentoxyd unter Abgabe des Pyridins. — $2C_6H_5N + 2HCl + (C_6H_5)_3SnCl$. Blättchen. F: $169-170^\circ$ (Pr., A. 376, 342). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. — $2C_6H_5N + (C_6H_5)_3SnBr$. Krystalle. F: $78-84^\circ$ (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 120). Leicht löslich in Pyridin, Benzol und Äther, löslich in Alkohol. Verwirrt leicht unter Abspaltung von Pyridin. — $2C_6H_5N + 2HBr + (C_6H_5)_3SnBr$. Nadeln. Schmilzt bei $146-153^\circ$, erstarrt dann wieder und schmilzt erneut bei 194° (Pr., A. 376, 342). Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, löslich in heißem Alkohol und Benzol. — $2C_6H_5N + (CH_3)_3SnCl$. Krystalle (aus Pyridin). F: 163° bis 164° (Zers.) (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 109). Löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer löslich in Ligroin. — $2C_6H_5N + 2HCl + (CH_3)_3SnCl$. Nadeln. F: $143-144^\circ$ (Pr., A. 376, 329). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_6H_5N + (CH_3)_3SnBr$. Krystalle. F: 172° (Zers.) (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 111). Löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer löslich in Ligroin. — $2C_6H_5N + 2HBr + (CH_3)_3SnBr$. Blättchen. F: $108-112^\circ$ (Pr., A. 376, 331). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_6H_5N + (CH_3)_3SnI$. Krystalle. F: 147° (Zers.) (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 111). Färbt sich am Licht gelb. Löslich in Alkohol. — $2C_6H_5N + (C_6H_5)_3SnCl$ (S. 209). Nadeln (aus Pyridin), Tafeln (aus Alkohol). F: 135° (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 112). — $2C_6H_5N + 2HCl + (C_6H_5)_3SnCl$. Farblose Krystalle. F: $118-122^\circ$ (Pr., A. 376, 332). Färbt sich beim Aufbewahren allmählich gelblich. Leicht löslich in Wasser und

Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_5H_5N + 2HBr + (C_2H_5)_2SnBr_2$. Nadeln. F: $90-99^\circ$ (Pr., A. 376, 334). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_5H_5N + (C_2H_5 \cdot CH_3)_2SnCl_2$. Nadeln. F: 114° (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 113). Zersetzt sich allmählich an der Luft. Löslich in heißem Pyridin, Benzol, Alkohol und Chloroform. — $2C_5H_5N + 2HCl + (C_2H_5 \cdot CH_3)_2SnCl_2$. Tafeln. F: 114° (Pr., A. 376, 335). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_5H_5N + (C_2H_5 \cdot CH_3)_2SnBr_2$. Nadeln. F: 128° (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 114). Zersetzt sich allmählich an der Luft. Leicht löslich in heißem Pyridin, Benzol, Alkohol und Chloroform. — $2C_5H_5N + 2HBr + (C_2H_5 \cdot CH_3)_2SnBr_2$. Farblose Blättchen. Verschiedene Präparate schmelzen zwischen 100° und 114° (Pr., A. 376, 336). Färbt sich allmählich rosa. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_5H_5N + (C_2H_5 \cdot CH_3 \cdot CH_3)_2SnCl_2$. Prismen. F: $65-66^\circ$ (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 115). Löslich in Äther, Aceton und Alkohol. — $2C_5H_5N + (C_2H_5 \cdot CH_3 \cdot CH_3)_2SnBr_2$. Krystalle. F: $77-78^\circ$ (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 115). Löslich in Äther und Alkohol, schwerer löslich in Ligroin. — $4C_5H_5N + (C_2H_5)_2SnCl_2$. Tafeln. Zersetzt sich beim Erwärmen, schmilzt bei ca. $155-156^\circ$ (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 116). Leicht löslich in heißem Pyridin, Benzol und Alkohol, schwerer in Ligroin. Geht an der Luft, im Vakuum-Exsiccator sowie beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die folgende Verbindung über. — $2C_5H_5N + (C_2H_5)_2SnCl_2$. Nadeln. F: 151° (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 116). Luftbeständig. — $2C_5H_5N + 2HCl + (C_2H_5)_2SnCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (Pr., A. 376, 337). Sehr schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. — $4C_5H_5N + (C_2H_5)_2SnBr_2$. Tafeln (aus Pyridin). F: 160° (Zers.) (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 117). Löslich in Pyridin, Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin. Geht an der Luft sowie beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die folgende Verbindung über. — $2C_5H_5N + (C_2H_5)_2SnBr_2$. Nadeln. F: $155-161^\circ$ (Zers.) (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 118). Luftbeständig. Addiert in einer Pyridin-Atmosphäre 2 Mol Pyridin. — $2C_5H_5N + 2HBr + (C_2H_5)_2SnBr_2$. Farbloses Krystallpulver. F: $195-201^\circ$ (Pr., A. 376, 338). Färbt sich allmählich rosa. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_5H_5N + (p-CH_3 \cdot C_6H_4)_2SnBr_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: $172-176^\circ$ (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 118). — $2C_5H_5N + CH_3 \cdot SnCl_2$. Krystalle (aus Pyridin) (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 106). Ist sehr beständig. Unlöslich in Äther, löslich in siedendem Alkohol, Pyridin und Wasser. — $2C_5H_5N + 2HCl + CH_3 \cdot SnCl_2$. Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei 200° und zersetzt sich bei höherer Temperatur (Pr., A. 376, 324). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. — $2C_5H_5N + CH_3 \cdot SnBr_2$. Amorphes Pulver. Wird beim Erhitzen gelb und schmilzt bei ca. 203° (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 107). Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Pyridin, unlöslich in Äther. Nimmt mehr als 2 Mol Pyridin aus dem Dampf auf. — $2C_5H_5N + 2HBr + CH_3 \cdot SnBr_2$. Gelbliche Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: $165-172^\circ$ (Zers.) (Pr., A. 376, 326). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. — $4C_5H_5N + CH_3 \cdot SnI_2$. Gelbes Pulver (Pr., Z. anorg. Ch. 71, 108). Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Addiert Pyridin aus dem Dampf.

Verbindungen mit Organobleihalogeniden: $4C_5H_5N + (C_2H_5)_2PbCl_2$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Pr., TRUSKIER, DISSELKAMP, B. 49, 2448). Verliert an der Luft Pyridin. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. — $4C_5H_5N + (C_2H_5)_2PbBr_2$. Krystalle (Pr., Tr., D.). Haltbar in Pyridin-Atmosphäre. Zersetzt sich an der Luft. — $4C_5H_5N + (C_2H_5)_2Pb(NO_3)_2$. Krystalle (Pr., Tr., D.). Gibt neben Calciumchlorid 2 Mol Pyridin ab.

Verbindung mit Methylmagnesiumjodid und Amyl-äther $2C_5H_5N + CH_3 \cdot MgI + (C_5H_{11})_2O$ (?). Niederschlag (ZEREWITINOW, Fr. 50, 683).

b) Verbindungen mit heterocyclischen Stoffen.

Verbindung mit Euxanthon (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 356) $C_5H_5N + C_{15}H_{20}O_4$. Gelbe Nadeln, die an der Luft allmählich verwittern (PFLEIFFER, A. 398, 195). — Verbindungen mit Fluorescein (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 721): $3C_5H_5N + C_{20}H_{12}O_6$. Farblose Prismen oder Nadeln (O. FISCHER, HOFFMANN, B. 47, 1579); orange-gelbe (?) Krystalle (aus Äther) (ODDO, VASSALLO, G. 42 II, 227). F: 95° (O., V.). Spaltet beim Aufbewahren oder bei der Einw. von Lösungsmitteln Pyridin ab (O., V.). — $2C_5H_5N + C_{20}H_{12}O_6$. Gelbe Krystalle (aus Benzol) (O., V.). Spaltet beim Erhitzen Pyridin ab. — Verbindung mit 2.4.6-Triphenyl-trimethylentrilsulfon (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 809) $C_5H_5N + C_{21}H_{18}O_4S_3$. Nadeln (FROMM, SCHULTIS, B. 56 [1923], 946).

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Pyridin.

Verbindung $Na_2C_5H_5O_5NS_2$ [vielleicht Trinatriumsalz des Trischwefligsäureesters des 2.4.6-Trioxypiperidins $C_5H_5N(O \cdot SO_3Na)_3$] (S. 211). Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in wäsr. Lösung eine Verbindung $Na_2C_{11}H_{12}O_4N_2S_2 + 2H_2O$ (S. 71) (SCHENKEL, B. 43, 2600). Gibt mit p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Dicarbonat eine leicht lösliche Verbindung, die sich mit Alkali blutrot färbt.

Verbindung $\text{Na}_3\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ [vielleicht Trinatriumsalz des Trischwefligsäureesters des 1-Anilino-2,4,6-trioxy-piperidins $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NC}_5\text{H}_4(\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{Na})_3$]. B. Durch Kochen einer wäßr. Lösung der vorangehenden Verbindung mit Phenylhydrazin (SCHENKEL, B. 43, 2600). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich gegen 180° . Äußerst hygroskopisch. — Wird durch Alkali in der Wärme zersetzt. Beim Kochen mit Mineralsäuren entsteht ein rotes Harz.

Verbindung $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$. B. Aus Benzalmalonsäuredichlorid und Pyridin in Petroläther (STAUDINGER, OTT, B. 44, 1637). — Gelbliches Pulver. Schmilzt bei $95\text{--}100^\circ$ unter Zersetzung. Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Funktionelle Derivate des Pyridins.

Pyridin-hydroxymethylat, N-Methyl-pyridiniumhydroxyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$ (S. 213). B. Findet sich im Harn von Ziegen und Schweinen nach Verfütterung von Pyridinacetat (TOTANI, HOSHIAI, H. 68, 83). Findet sich im Harn des Frosches nach subcutaner Injektion von Pyridinacetat (MAYEDA, OGATA, H. 89, 251). Das Pikrat entsteht aus Pyridin und 2,4,6-Trinitro-anisol bei Zimmertemperatur (KOH, GRAUER, M. 34, 1753). — Absorptionsspektrum der Salze in verschiedenen Lösungsmitteln: HANTZSCH, B. 44, 1818; 52, 1538, 1550. — Überführung der Salze in N-Methyl- α -pyridon durch Oxydation mit Kaliumferrieyanid in alkal. Lösung: DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2] 84, 432, 435; FARGHER, FURNESS, Soc. 107, 690; durch elektrolytische Oxydation in Natronlauge mit Eisen-Elektroden in Gegenwart von Kaliumferrieyanid: O. FISCHER, NEUNDLINGER, B. 46, 2545; NEU., CHUR, J. pr. [2] 89, 466; F., CHUR, J. pr. [2] 93, 363. — Das Chlorid wird vom tierischen Organismus nach Verfütterung oder Injektion unverändert ausgeschieden (KOHLEBAUSCH, Z. Biol. 57, 293). Physiologische Wirkung auf den tierischen Organismus: K., Z. Biol. 57, 304. — Jodid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{I}$. Löst sich in Acetylentetrachlorid und in Nitrobenzol mit gelber Farbe (HANTZSCH, B. 52, 1547, 1551). Einw. von Silber und Sauerstoff auf eine Suspension in Nitrobenzol: CONE, Am. Soc. 34, 1704. Läßt sich mit Silbernitrat unter Anwendung von Natriumchromat als Indicator titrieren (KIRPAL, BÜHN, B. 47, 1085). — Nitrit $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{NO}_2$. Rötlichgelbe Flüssigkeit (NEOGI, Soc. 99, 1600). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Pikrat $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$. Nadeln. F: $113\text{--}114^\circ$ bzw. $109\text{--}110^\circ$ (DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2] 84, 436), $107\text{--}110^\circ$ (KOH, GRAUER, M. 34, 1753). Bei Zimmertemperatur lösen 100 Tle. Wasser 1 Tl., 100 Tle. Alkohol 0,4 Tle., 100 Tle. Äther 0,02 Tle. Pikrat (TOTANI, HOSHIAI, H. 68, 85). — Verbindung des Jodids mit Thioharnstoff $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{I} + 2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$. Prismen. F: 144° (ATKINS, WERNER, Soc. 101, 1989).

Pyridin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-pyridiniumhydroxyd $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{OH}$ (S. 214). B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Pyridin mit α -Chlor-propionsäure (v. WALTHER, WEINHAGEN, J. pr. [2] 96, 53). Das Chlorid entsteht durch Einw. von Alkohol und p-Toluolsulfonsäurechlorid auf Pyridin (FERNS, LAPWORTH, Soc. 101, 282). Das p-Toluolsulfonat entsteht aus Pyridin durch Umsetzung mit p-Toluolsulfonsäureäthylester (F., L., Soc. 101, 281). Das Pikrat erhält man durch Erhitzen von Pyridin mit Pikrinsäureäthyläther auf dem Wasserbad (v. WALTHER, J. pr. [2] 91, 329) oder mit Pikrinsäure und Ortho-ameisensäureäthylester auf $130\text{--}140^\circ$ (v. W., J. pr. [2] 91, 330). — Jodid $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{I}$. F: $90,5^\circ$ (HANTZSCH, B. 52, 1545). Färbt sich beim Erwärmen gelb. Lichtabsorption der Lösungen in Wasser und Chloroform: H., B. 52, 1550, 1552, 1553. — Nitrit $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{NO}_2$. Gelbliche Flüssigkeit (NEOGI, Soc. 101, 1611). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{AuCl}_3$. F: 190° (Zers.) (v. W., WEINH.). — $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{HgCl}_2$. Nadeln (aus Aceton). F: $128\text{--}130^\circ$ (F., L.). Leicht löslich in heißem Wasser. — $2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{PtCl}_4$. Goldgelbe Flitter. F: 197° (v. W., J. pr. [2] 91, 330), $223\text{--}224^\circ$ (F., L.). — Pikrat $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 91° (v. W.). Leicht löslich in warmem Wasser unter teilweiser Zersetzung. — p-Toluolsulfonat $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_7$. Krystalle (aus Alkohol + Äther) (F., L., Soc. 101, 281). Löslich in Wasser.

N-[β -Chlor-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ONCl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl})\cdot\text{OH}$. B. Das Chlorid entsteht bei längerem Erwärmen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von N-[β -Brom-äthyl]-pyridiniumbromid mit Silberchlorid (SCHMIDT, Ar. 251, 204). Chlorid. Hygroskopischer Sirup. — $\text{C}_7\text{H}_9\text{ClN}\cdot\text{Cl} + \text{AuCl}_3$. Gelbe Nadeln oder Blättchen. F: $135\text{--}136^\circ$ (SCH., Ar. 251, 205). Leicht löslich in siedendem Wasser. — $\text{C}_7\text{H}_9\text{ClN}\cdot\text{Cl} + \text{HCl} + 2\text{AuCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N} (?)$. Nadeln. F: $142\text{--}143^\circ$ (SCH., Ar. 251, 199). Leicht löslich in siedendem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser. — $\text{C}_7\text{H}_9\text{ClN}\cdot\text{Cl} + 2\text{HCl} + 3\text{AuCl}_3 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N} (?)$. Krystalle. F: 155° (SCH., Ar. 251, 199). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $2\text{C}_7\text{H}_9\text{ClN}\cdot\text{Cl} + \text{PtCl}_4$. Gelbrote Nadeln. F: 218° (Zers.) (SCH., Ar. 251, 204). Schwer löslich in siedendem Wasser. — $\text{C}_7\text{H}_9\text{ClN}\cdot\text{Cl} + \text{HCl} + \text{PtCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N} (?)$. Rotgelbe Blättchen. F: 195° (SCH.,

¹⁾ Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im Hptw.

Ar. 251, 199). — $2C_7H_7ClN \cdot Cl + 4HCl + 3PtCl_4 + 4C_5H_5N(?)$. Gelbbraune Krystalle. F: 180—181° (SCH., Ar. 251, 199).

N-[β -Brom-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_7H_{10}ONBr = C_5H_5N(CH_2 \cdot CH_2Br) \cdot OH$. B. Das Bromid entsteht bei der Einw. von Äthylenbromid auf Pyridin (SCHMIDT, Ar. 251, 200, 203). — Beim Behandeln des Bromids mit Silberchlorid in Wasser bei Zimmertemperatur erhält man N-[β -Brom-äthyl]-pyridiniumchlorid und N-[β -Chlor-äthyl]-pyridiniumchlorid, in der Wärme nur die letzte Verbindung (SCH., Ar. 251, 197, 203). — Bromid $C_7H_9BrN \cdot Br$. Hygroskopische Krystalle. F: ca. 103°. Sehr leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol. — $C_7H_9BrN \cdot Cl + AuCl_3$. Rötlichgelbe Krystalle. F: 135—136°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. — $C_7H_9BrN \cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln. F: 128°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. — $2C_7H_9BrN \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 220° bis 221° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Nadeln. F: 128°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Pyridin - hydroxypropylat, N - Propyl - pyridiniumhydroxyd $C_8H_{13}ON = C_5H_5N(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$ (S. 215). B. Das Bromid entsteht beim Erwärmen von Pyridin mit Propylbromid (DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2] 84, 436). — $2C_8H_{13}N \cdot Br + CdBr_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 117—118°. — $2C_8H_{13}N \cdot Cl + HgCl_2$. F: 82°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — $2C_8H_{13}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 196°.

Pyridin - hydroxyisobutylat, N - Isobutyl - pyridiniumhydroxyd $C_9H_{15}ON = C_5H_5N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot OH$ (S. 215). — $2C_9H_{15}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 220° (Zers.) (DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2] 84, 437). — Pikrat $C_9H_{14}N \cdot O \cdot C_6H_5(NO_2)_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 114°.

Pyridin - hydroxyisoamylat, N - Isoamyl - pyridiniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ON = C_5H_5N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot OH$ (S. 215). — Jodid $C_{10}H_{16}N \cdot I$. Sehr hygroskopische Krystalle (DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2] 84, 438). — $2C_{10}H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 200°. — Pikrat $C_{10}H_{16}N \cdot O \cdot C_6H_5(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

N-Vinyl-pyridiniumhydroxyd („Pyridinneurin“) $C_7H_9ON = C_5H_5N(CH:CH_2) \cdot OH$ (S. 215). B. Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von N-[β -Brom-äthyl]-pyridiniumbromid mit Silberoxyd auf dem Wasserbad (SCHMIDT, Ar. 251, 206). — $C_7H_9N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 178°. — $2C_7H_9N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Tafeln (aus Wasser). F: 193° (Zers.).

Pyridin - hydroxyphenylat, N - Phenyl - pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{11}ON = C_5H_5N(C_6H_5) \cdot OH$ (S. 215). B. Das Bromid entsteht aus bromwasserstoffsauerm Glutacondialdehyd-dianil durch Behandeln mit Wasserdampf (ISMAILSKI, JK. 50, 192; C. 1923 III, 1357). — Chlorid $C_{11}H_{10}N \cdot Cl + H_2O$. Krystalle. F: 104—105°. — Bromid $C_{11}H_{10}N \cdot Br$. F: 155°. Hygroskopisch. — $C_{11}H_{10}N \cdot Br + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 73—74°. — Jodid $C_{11}H_{10}N \cdot I$. Hellgelb. F: 207°. Schwer löslich in Wasser. Löst sich in Chloroform mit gelber Farbe. Absorptionsspektrum in Alkohol, Chloroform und Nitrobenzol: I., JK. 47, 80; C. 1916 I, 704. — Perchlorat $C_{11}H_{10}N \cdot ClO_4$. Farblose Blättchen. F: 214° (I., JK. 50, 194). Fluoresciert blau.

N-[3-Chlor-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}ONCl = C_5H_5N(C_6H_4Cl) \cdot OH$. B. Das Bromid entsteht aus dem Alkoholat des Glutacondialdehyd-bis-[3-chlor-anil]-hydrobromids (Ergw. Bd. XI/XII, S. 302) beim Erwärmen mit Nitrobenzol (KÖNIG, J. pr. [2] 83, 414). — Bromid $C_{11}H_9ClN \cdot Br + H_2O$. Spieße (aus Alkohol + Äther). F: 87—89°. — Chloraurat. Hellgelbe Krystalle. F: 182°. — Dichromat. Orangefarbene Blättchen. Verpufft bei 198°. — $C_{11}H_9ClN \cdot Cl + FeCl_3$. Schwefelgelbe Blätter. F: 127—128°. — Eisenbromid-Doppelsalz. Rotbraune Nadeln. F: 120°. — Chloroplatinat. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 191°. — Pikrat. Citronengelbe Nadeln. F: 137—138°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

N - [3 - Chlor - 2.4.6 - tribrom - phenyl] - pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_7ONClBr_3 = C_5H_5N(C_6H_2ClBr_3) \cdot OH$. B. Das Perbromid entsteht bei der Einw. von Brom auf das Alkoholat des Glutacondialdehyd-bis-[3-chlor-anil]-hydrobromids in Methanol oder Eisessig (KÖNIG, J. pr. [2] 83, 415); aus dem Perbromid erhält man das Bromid durch Behandeln mit Aceton. — Bei der Einw. von Ammoniumcarbonat auf das Bromid entsteht eine Verbindung $C_{11}H_7ONClBr_3$ (S. 73). — Bromid $C_{11}H_6ClBr_3N \cdot Br + 2H_2O$. Schwach grüngelbe, irisierende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 275°. — Perbromid $C_{11}H_6ClBr_3N \cdot Br + Br_2$. Tafeln (aus Eisessig). F: 171°. — $C_{11}H_6ClBr_3N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelber kristalliner Niederschlag. F: 237°. — Eisenchlorid-Doppelsalz. Schwefelgelbe Blättchen. F: 154°. — Chloroplatinat. F: 233°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 170°.

Verbindung $C_{11}H_7ONClBr_3$ (vielleicht Glutacondialdehyd-mono-[3-chlor-2.4.6-tribrom-anil] bzw. desmotrope Formen oder 1-[3-Chlor-2.4.6-tribrom-phenyl]-2-oxy-1.2-dihydro-pyridin). *B.* Beim Behandeln von N-[3-Chlor-2.4.6-tribrom-phenyl]-pyridiniumbromid mit Ammoniumcarbonat in wäbr. Lösung (KÖNIG, *J. pr.* [2] 83, 417). — Blaßgelber Niederschlag. Wird am Licht dunkler. *F.* ca. 78° (Schwarzfärbung). Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — $C_{11}H_7ONClBr_3 + CH_3 \cdot OH$. Nadeln. *F.* 129°. — $C_{11}H_7ONClBr_3 + C_2H_5 \cdot OH$. Nadeln. *F.* 122°. Färbt sich beim Erhitzen unter Abgabe des Alkohols gelb. Gibt mit Anilin und Salzsäure in alkoh. Lösung eine rotgelbe Färbung.

N-[2-Jod-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}ONI = C_6H_5N(C_6H_4I) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht, wenn man bromwasserstoffsäures Glutacondialdehyd-bis-[2-jod-anil] mit Nitrobenzol erhitzt (W. KÖNIG, Habilitationsschrift [Dresden 1907], S. 87) oder mit Wasserdampf behandelt (ISMAILSKI, *Ж.* 50, 194; *C.* 1923 III, 1357). — Beim Behandeln des Bromids mit Silbersulfat und wäbrig-alkoholischer Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure $C_{11}H_9O_2NIS + C_6H_5 \cdot OH$ vom Schmelzpunkt 172,5°, die mit Bariumchlorid keinen Niederschlag gibt (I.). — Bromid $C_{11}H_9IN \cdot Br$. Hellgelb; schmilzt oberhalb 260° (I.). Farblose Tafeln (aus Alkohol); schmilzt oberhalb 265° (K.). — Jodid $C_{11}H_9IN \cdot I$. Braungelb. *F.* 255° (I.), 258° (K.). Die Lösungen in Chloroform und Essigsäureanhydrid sind gelb (I.). — Perchlorat $C_{11}H_9IN \cdot ClO_4$. *F.* 162° (I.). Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser mit hellgelber Farbe.

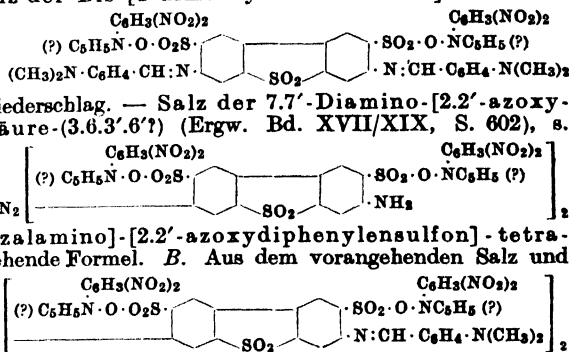
N-[3-Jod-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}ONI = C_6H_5N(C_6H_4I) \cdot OH$. *B.* Bildung des Bromids analog dem der vorangehenden Verbindung. — Bromid $C_{11}H_9IN \cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol). *F.* 189° (bei langsamem Erhitzen) (ISMAILSKI, *Ж.* 50, 197; *C.* 1923 III, 1357). — Jodid $C_{11}H_9IN \cdot I$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). *F.* 196—197°. — Perchlorat $C_{11}H_9IN \cdot ClO_4$. Blättchen (aus Wasser). *F.* 146°.

N-[4-Jod-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}ONI = C_6H_5N(C_6H_4I) \cdot OH$. *B.* Bildung des Bromids analog N-[2-Jod-phenyl]-pyridiniumbromid. — Chlorid. Schmilzt oberhalb 260° (ISMAILSKI, *Ж.* 50, 195; *C.* 1923 III, 1357). — Bromid $C_{11}H_9IN \cdot Br + H_2O$. Gelbe und farblose Nadeln (aus Alkohol und Wasser) (I.). Schmilzt oberhalb 265° (W. KÖNIG, Habilitationsschrift [Dresden 1907], S. 89). — Perchlorat. Blättchen. *F.* 213° (I.).

N-[2.4.6-Tribrom-3-jod-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_7ONBr_3I = C_6H_5N(C_6H_2Br_3I) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht durch Behandeln von bromwasserstoffsäurem Glutacondialdehyd-bis-[3-jod-anil] mit überschüssigem Brom in Methanol und Kochen des entstandenen Perbromids mit Aceton (ISMAILSKI, *Ж.* 50, 197; *C.* 1923 III, 1357). — Bromid $C_{11}H_5Br_3IN \cdot Br$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_9O_2N_3 = C_6H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot OH$ (S. 217). Das Chlorid liefert bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in verdünnter wäbriger Lösung 2.4-Dinitro-phenylmercaptan, in alkoh. Lösung 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylsulfid (ZINKE, WEISSPFENNING, *J. pr.* [2] 85, 212). Das Chlorid gibt mit Salzen des [4-Aminophenyl]-quecksilberhydroxyds Salze des Glutacondialdehyd-bis-[4-hydroxymercuri-anils] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 577) bzw. eine Verbindung $C_{23}H_{22}O_4N_2ClHg_2$ (S. 74) (REITZENSTEIN, STAMM, *J. pr.* [2] 81, 154, 157). Reaktion mit Bis-[6-amino-3-methyl-phenyl]-quecksilber s. bei diesem (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 561). — [2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumsalz der Benzidin-disulfonsäure-(3.3') $\{C_6H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NH_2)_2\}_2$. *B.* Aus 1 Mol Natriumsalz der Benzidin-disulfonsäure-(3.3') und 2 Mol N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in wäbr. Lösung (R., FITZGERALD, *J. pr.* [2] 89, 287). Dunkleroter Niederschlag. Färbt Wolle und Seide scharlachrot. — Salz der 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') $\{C_6H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(NH_2)_2 \cdot CH =\}_2$. *B.* Analog dem vorangehenden Salz. Schwarzer kristalliner Niederschlag (R., F.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Salz der 4.4'-Bis-[4-dimethylamino-benzalaminol]-stilben-disulfonsäure-(2.2') $\{C_6H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_3[N:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \cdot CH =\}_2$. *B.* Aus dem vorangehenden Salz und 4-Dimethylamino-benzaldehyd (R., F.). — Salz des 4.4'-Bis-[3-sulfo-4-amino-phenyl]-azoxybenzols (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 393) $\{C_6H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot O \cdot SO_3 \cdot C_6H_3(NH_2)_2 \cdot C_6H_4\}_2 \cdot N_2O$. Tiefrotes Pulver (R., F.). Färbt Wolle hellgelb, Seide goldgelb. — Salz des 3.3'-Disulfo-4.4'-bis-[2-sulfo-4-amino-styryl]-azoxybenzols (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 393), s. nebenstehende Formel.
$$\left[\begin{array}{c} H_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ O_2S \qquad \qquad \qquad O_2S \end{array} \right] \cdot N_2O$$
 Tiefrot, nach dem Trocknen $C_6H_5N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot O \cdot SO_3 \cdot C_6H_3(NH_2)_2 \cdot O \cdot SO_3$. *B.* braunvioletter Niederschlag (R., F.). Löslich in heißem Wasser. Färbt Wolle hellgelb, Seide bräunlich. — Salz der Benzidindisulfon-disulfonsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 590), s. nebenstehende Formel. Tiefrote Blättchen (R., F., *J. pr.* [2] 89, 281).
$$\begin{array}{c} C_6H_5(NO_2)_2 \qquad \qquad \qquad C_6H_5(NO_2)_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ (7) \ C_6H_5N \cdot O \cdot O_2S \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot SO_2 \cdot O \cdot NC_6H_5 (?) \end{array}$$
 Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser. Wird durch Anilin in

siedendem Alkohol gespalten. — Salz der Bis-[4-dimethylamino-benzal]-benzidin-sulfon-disulfonsäure, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem vorangehenden Salz und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in heißer salzsaurer Lösung (R., F.). Tieftroter Niederschlag. — Salz der 7,7'-Diamino-[2,2'-azoxydiphenylensulfon]-tetrasulfonsäure-(3,6,3',6') (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 602), s. nebenstehende Formel. Rote Blättchen (aus Wasser) (R., J. pr. [2] 82, 262; R., F.). Färbt Wolle und Seide gelbrot. — Salz der 7,7'-Bis-[4-dimethylamino-benzal-amino]-[2,2'-azoxydiphenylensulfon]-tetrasulfonsäure-(3,6,3',6'), s. untenstehende Formel. *B.* Aus dem vorangehenden Salz und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung (R., F., J. pr. [2] 89, 285). Fuchsinroter Niederschlag.



Verbindung $C_{28}H_{22}O_6N_8ClHg_2$ aus [2-Amino-phenyl]-quecksilberacetat. *B.* Aus [2-Amino-phenyl]-quecksilberacetat und N-[2,4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in Aceton (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, J. pr. [2] 86, 81). — Rotbraunes Pulver.

Verbindung $C_{28}H_{22}O_6N_8ClHg_2$ aus [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat. *B.* Aus [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat und N-[2,4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in siedendem Alkohol (REITZENSTEIN, STAMM, J. pr. [2] 81, 154). — Brauner krystalliner Niederschlag. *F:* 244°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N-[2,6-Dinitro-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_6O_5N_4 = C_6H_3N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Pyridin und 2-Chlor-1,3-dinitro-benzol auf dem Wasserbad (BORSCH, RANTSCHKE, A. 379, 175). — Chlorid $C_{11}H_6O_5N_4 \cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol). *F:* 201°. Die wäbr. Lösung gibt mit Soda einen dunkelroten Niederschlag.

N-[2,4,6-Trinitro-phenyl]-pyridiniumhydroxyd, N-Pikryl-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_5O_6N_4 = C_6H_2N[C_6H_2(NO_2)_3] \cdot OH$ (S. 217). Das Chlorid liefert beim Kochen mit Alkohol hauptsächlich N-Pikryl-pyridiniumpikrat und Pyridinpikrat, beim Kochen mit Eisessig hauptsächlich Pyridinpikrat (BUSCH, KÖGEL, J. pr. [2] 84, 510). Das Chlorid wird durch Ammoniak oder Soda in wäbr. Lösung (ZINCKE, J. pr. [2] 85, 219) oder durch alkoh. Kalilauge (B., K.) in Glutacondialdehyd-mono-[2,4,6-trinitro-anil] übergeführt. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Chlorid in wäbr. Lösung entsteht N-Pikryl-pyridiniumpikrat (Z.). Das Chlorid reagiert mit Anilin unter Bildung von Pikrylanilin, Pyridin-hydrochlorid (B., K.) und geringen Mengen salzsaurem Glutacondialdehyd-dianil (Z.). — Chlorid $C_{11}H_5O_6N_4 \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol). *F:* 128° (B., K.), 128—129° (Zers.) (Z.). Monoklin (LENK, J. pr. [2] 84, 510). Leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Benzol (B., K.). Geht bei monatelangem Aufbewahren in N-Pikryl-pyridiniumpikrat über (B., K.). Verursacht auf der Haut ein Ekzem (B., K.). — Jodid $C_{11}H_5O_6N_4 \cdot I + H_2O$. Orangefarbene Blättchen. *F:* 155° (B., K.). Schwerer löslich als das Chlorid. — $2C_{11}H_5O_6N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbliche Krystalle. *F:* 255° (Zers.) (Z.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Pikrat $C_{11}H_5O_6N_4 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus N-Pikryl-pyridiniumchlorid und Natriumpikrat in alkoh. Lösung (B., K.). In geringer Menge beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Pikrylchlorid und Pyridin in Alkohol oder beim Kochen von N-Pikryl-pyridiniumchlorid in Alkohol (B., K.). Gelbe Nadeln oder braungelbe Prismen (aus wäbrig-alkoholischer Salzsäure), Blätter (aus Aceton). *F:* 223°. Zerfällt in siedendem Wasser in Pyridin und Pikrinsäure. — Verbindung des Chlorids mit Pikrylchlorid $C_{11}H_5O_6N_4 \cdot Cl + C_6H_2(NO_2)_3 \cdot Cl$. *B.* Aus 1 Mol Pyridin und 2 Mol Pikrylchlorid in Alkohol (B., K.). Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). *F:* 151°. Ziemlich beständig. Wird von kaltem Wasser oder von siedendem Alkohol in Pikrylchlorid und N-Pikryl-pyridiniumchlorid zerlegt.

N-[5-Jod-2-methyl-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{11}ON_2 = C_6H_4N(C_6H_4I \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln des Hydrobromids des Glutacondialdehyd-bis-[5-jod-2-methyl-anila] mit Wasserdampf (ISMAILSKI, Ж. 50, 198; C. 1923 III, 1357). — Bromid $C_{12}H_{11}IN \cdot Br + H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Verliert das Wasser bei 137—140°; *F:* 243° (Zers.). — Jodid $C_{12}H_{11}IN \cdot I + H_2O$. Braungelbe Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt oberhalb 260°. — Perchlorat. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). *F:* 198—199°.

Pyridin-hydroxybenzylat, N-Benzyl-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{13}ON = C_6H_5N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$ (S. 218). *B.* Das Chlorid entsteht aus Pyridin, Benzylalkohol und p-Toluolsulfonsäurechlorid (FERNES, LAPWORTH, Soc. 101, 283) oder aus Pyridin und Phenylchloroessigsäure auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, J. pr. [2] 96, 51). — $C_{12}H_{13}N \cdot Cl + AlCl_3$.

Nadeln (aus Wasser). F: 107—109° (v. WA., WEIN.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 86—89° (F., L.). — $2C_{15}H_{11}N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 219° (v. WA., WEIN.), 222° (F., L.).

N-[2-Nitro-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{11}O_2N_2 = C_5H_5N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH$ (S. 218). — Perchlorat $C_{15}H_{11}O_2N_2 \cdot ClO_4 + H_2O$. Krystallpulver (aus Wasser). F: 154° (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] 96, 54). — $C_{15}H_{11}O_2N_2 \cdot Cl + HgCl_2$. Blättchen (aus Wasser). F: 145°. — $(C_{15}H_{11}O_2N_2)_2Cr_2O_7$. Krystallpulver (aus Wasser). F: 172°. — Chloroplatinat. Krystallpulver (aus Wasser). F: 223°; zersetzt sich bei 228°. — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 148°.

N-[3-Nitro-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{11}O_2N_2 = C_5H_5N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH$ (S. 218). — Perchlorat. Nadeln (aus Wasser). F: 142° (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] 96, 55). — $C_{15}H_{11}O_2N_2 \cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 117—119°. — $(C_{15}H_{11}O_2N_2)_2Cr_2O_7$. Krystallpulver (aus Wasser). F: 189° (Zers.). — Chloroplatinat. F: 213—215°. Schwer löslich. — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 142°.

N-[4-Nitro-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{11}O_2N_2 = C_5H_5N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH$ (S. 218). — Chlorid $C_{15}H_{11}O_2N_2 \cdot Cl$. F: 204—207° (Zers.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 20, 667), 208° (Zers.) (GRAINGER, *Chem. N.* 126 [1923], 182). — Perchlorat. Nadeln (aus Wasser). F: 131° (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] 96, 55). — $C_{15}H_{11}O_2N_2 \cdot Cl + HgCl_2$. Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 137° (v. WA., WEIN.). — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). F: 171°.

N-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{11}O_2N_2 = C_5H_5N[C_{10}H_6(NO_2)_2] \cdot OH$ (S. 219). B. Das Chlorid entsteht neben dem 2,4-Dinitro- α -naphtholat aus Pyridin und 4-Chlor-1,3-dinitro-naphthalin in siedendem Alkohol (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, *A.* 408, 293). — Das Chlorid wird durch Wasser in Pyridin und 2,4-Dinitro-naphthol-(1) gespalten; durch Natriumacetat und Natriumnitrit wird die Spaltung stark beschleunigt (Z., K.). Das Chlorid liefert bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in wäbr. Lösung [2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-mercaptan und geringe Mengen Bis-[2,4-dinitro-naphthyl-(1)]-disulfid, in alkoh. Lösung Bis-[2,4-dinitro-naphthyl-(1)]-sulfid (Z., K.). Bei kurzer Einw. von Natronlauge oder besser alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf das Chlorid und Behandeln des blau-violetten Reaktionsprodukts mit wäbriger bzw. alkoholischer Salzsäure erhält man Glutacondialdehyd-mono-[2,4-dinitro-naphthyl-(1)-imid], in alkoh. Lösung entstehen daneben geringe Mengen Äthyl-[2,4-dinitro-naphthyl-(1)]-äther (Z., K.). Mit Ammoniak in verd. Methanol gibt das Chlorid Glutacondialdehyd-imid-[2,4-dinitro-naphthyl-(1)-imid], mit alkoh. Methylamin-Lösung analog Glutacondialdehyd-methylimid-[2,4-dinitro-naphthyl-(1)-imid], mit Hydroxylamin-hydrochlorid in wäbrig-alkoholischer Natronlauge Glutacondialdehyd-[2,4-dinitro-naphthyl-(1)-imid]-oxim (Z., K.). — Chlorid $C_{15}H_{11}O_2N_2 \cdot Cl$. Gelbliche Krystalle mit 1 $CH_3 \cdot OH$ (aus Methanol), farblose Nadeln mit 1 $CH_3 \cdot CO_2H$ (aus Eisessig). F: ca. 140° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther. — $2C_{15}H_{11}O_2N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbliche Krystalle. Sintert bei ca. 220°, schmilzt gegen 260° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser. — 2,4-Dinitro- α -naphtholat $C_{15}H_{11}O_4N_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6(NO_2)_2$. Rote Blättchen oder Nadeln. F: ca. 210° (Zers.) (Z., K.), 214° (BAYER & Co., D. R. P. 222130; *C.* 1910 I, 2040; *Frdl.* 9, 1182). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Löst sich in heißem Eisessig unter Spaltung, scheidet sich beim Erkalten der Lösung wieder aus (Z., K.). Liefert bei der Umsetzung mit 2-Methyl-indolin einen roten Farbstoff (B. & Co.).

N- β -Naphthyl-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{13}ON = C_5H_5N(C_{10}H_7) \cdot OH$ (S. 219). B. Das Bromid entsteht beim Kochen des Hydrobromids des Glutacondialdehyd-bis- β -naphthyl-imids mit Wasser (ISMAILSKI, *Ж.* 50, 204; *C.* 1923 III, 1357). — Chlorid $C_{15}H_{13}N \cdot Cl + C_5H_5 \cdot OH$. F: 100—103°. — Bromid $C_{15}H_{13}N \cdot Br$. F: 189°. Hygrokopisch. — $C_{15}H_{13}N \cdot Br + C_5H_5 \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 98—99°. Leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{15}H_{13}N \cdot I$. Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 201°. — Perchlorat. Blättchen. F: 192—193°. Fluoresciert.

N-Triphenylmethyl-pyridiniumhydroxyd, N-Triphenylcarbin-pyridiniumhydroxyd $C_{24}H_{21}ON = C_5H_5N[(C_6H_5)_3] \cdot OH$ (S. 220). — Chlorid $C_{24}H_{21}ON \cdot Cl$. F: 171° (E. v. MEYER, FISCHER, *J. pr.* [2] 52, 523). Die Lösung in heißem Pyridin ist intensiv gelb. — Bromid $C_{24}H_{21}N \cdot Br$. Leicht löslich in Pyridin (HANTZSCH, K. H. MEYER, *B.* 43, 337). Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Pyridin bei 25°: H., M.

N-[β -Oxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyd („Pyridincholin“) $C_7H_{11}O_2N = C_5H_5N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (S. 220). B. Das Chlorid erhält man durch etwa 8-tägiges Erwärmen von

N-[β -Brom-äthyl]-pyridiniumbromid mit wäBr. Silbernitrat-Lösung auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (SCHMIDT, *Ar.* 251, 205). — $C_7H_{10}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln oder Blättchen. F: 117°. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. — $C_7H_{10}ON \cdot Cl + 6HgCl_2$. Krystallpulver (aus verd. Quecksilberchlorid-Lösung). F: 188—190°. — $2C_7H_{10}ON \cdot Cl + PtCl_4$. F: 179°. Mäßig löslich in kaltem Wasser.

N-[2-Methoxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Das Bromid entsteht aus bromwasserstoffsäurem Glutacondialdehyd-bis-[2-methoxy-anil] (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 112) durch Behandeln mit Wasserdampf (ISMAILSKI, *Ж.* 50, 200; *C.* 1923 III, 1357). — Chlorid $C_{13}H_{13}ON \cdot Cl + H_2O$. Hellgelb. F: 137,5°. — Bromid $C_{13}H_{13}ON \cdot Br$. Krystalle. F: 125°; schmilzt nach dem Trocknen bei 150°. Sehr hygroskopisch. — Jodid $C_{13}H_{13}ON \cdot I$. Gelb. F: 153°. Wasserhaltige Krystalle schmelzen bei ca. 70°. — Perchlorat. Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform. — $C_{13}H_{13}ON \cdot O \cdot SO_3H + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 168°.

N-[2-Äthoxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Das Bromid entsteht aus bromwasserstoffsäurem Glutacondialdehyd-bis-[2-äthoxy-anil] durch Behandlung mit Wasserdampf (ISMAILSKI, *Ж.* 50, 204; *C.* 1923 III, 1357). — Bromid $C_{13}H_{13}ON \cdot Br$. F: 195—196°. — Jodid. Hellgelbe Nadeln. F: 186°.

N-[3-Methoxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Das Bromid entsteht aus dem Hydrobromid des Glutacondialdehyd-bis-[3-methoxy-anils] durch Behandeln mit Wasserdampf (ISMAILSKI, *Ж.* 50, 203; *C.* 1923 III, 1357). — Bromid $C_{13}H_{13}ON \cdot Br + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 81°; schmilzt wasserfrei bei 142°. Leicht löslich in Wasser. Hygroskopisch. — Jodid $C_{13}H_{13}ON \cdot I$. Hellgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Schmilzt bei 65—70°, nach dem Trocknen bei 122—123°. — Perchlorat. F: 113—114°. Zeigt schwache Fluorescenz.

N-[4,6-Dinitro-3-mercapto-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_9O_2N_2S = C_6H_5N(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot SH$. B. Das Chlorid entsteht aus dem betainartigen Anhydrid (s. u.) durch Einw. von alkoh. Salzsäure (ZINCKE, WEISSPFENNING, *J. pr.* [2] 85, 215). — Chlorid. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure + Äther). — Chloroplatinat. Dunkelrote Krystalle.

Betainartiges Anhydrid des [N-[4,6-Dinitro-3-mercapto-phenyl]-pyridinium-hydroxyds $C_{11}H_9O_2N_2S = C_6H_5N^+ \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot S^-$. B. Aus N.N'-[4,6-Dinitro-phenyl-(1,3)]-bis-pyridiniumchlorid (S. 79) durch Einw. von Schwefelwasserstoff in wäBriger oder wäBrig-alkoholischer Lösung (ZINCKE, WEISSPFENNING, *J. pr.* [2] 85, 214). — Existiert in 2 Formen: orangefelbe Blättchen mit 1 H_2O und rote Blättchen. Beim Lösen in Salzsäure und Fällen mit Wasser erhält man aus der orangefelben die rote Form. Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N-[4-Methoxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (S. 221). — Chlorid $C_{13}H_{13}ON \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 130° (ISMAILSKI, *Ж.* 50, 202; *C.* 1923 III, 1357). Schwer löslich in Alkohol. Hygroskopisch. — Bromid $C_{13}H_{13}ON \cdot Br + C_2H_5 \cdot OH(?)$ Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 123,5°. — Jodid $C_{13}H_{13}ON \cdot I$. Gelbliche Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 80°, schmilzt wasserfrei bei ca. 160°. Aus Essigsäureanhydrid erhält man je nach den Bedingungen gelbe Nadeln oder Tafeln. — Perchlorat. Tafeln (aus Alkohol). F: 154°. Fluoresciert.

N-[α -(3,4-Dimethoxy-phenyl)-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5N(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. — Chlorid $C_{15}H_{15}ON \cdot Cl$. B. Durch kurzes Erwärmen von 1¹-Chlor-3,4-dimethoxy-1-äthyl-benzol mit Pyridin auf dem Wasserbad (MANNICH, *Ar.* 248, 142). Krystalle.

N-Methoxymethyl-pyridiniumhydroxyd $C_7H_{11}O_2N = C_6H_5N(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ (vgl. S. 222). B. Das Bromid entsteht aus Pyridin und Bromdimethyläther in kalter ätherischer Lösung (KARVONEN, *C.* 1912 II, 1269). — Beim Erhitzen des Chlorids oder des Chloroplatinats mit Salzsäure oder konz. Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad erhält man die entsprechenden Salze des Pyridins (SCHMIDT, *Ar.* 251, 194). — Chlorid $C_7H_{10}ON \cdot Cl$. Tafeln (aus Methanol + Äther). Erweicht oberhalb 70° (K., *C.* 1912 II, 1268). Sehr hygroskopisch. — Bromid $C_7H_{10}ON \cdot Br$. Sehr zerfließliche Krystalle (K.). Geht beim Schütteln der wäBr. Lösung mit frisch gefälltem Silberchlorid in das Chlorid über. — $2C_7H_{10}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 189° (K.).

N-Äthoxymethyl-pyridiniumhydroxyd $C_7H_{11}O_2N = C_6H_5N(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (vgl. S. 222). B. Das Bromid erhält man aus Pyridin und Brommethyl-äthyl-äther in kalter ätherischer Lösung (KARVONEN, *C.* 1912 II, 1269). — Chlorid $C_7H_{11}ON \cdot Cl$. Sehr zerfließ-

liche Tafeln (aus Methanol + Äther). Wird oberhalb 90° weich. — Bromid $C_6H_5ON \cdot Br$. Zerfließliche Krystalle. — Jodid $C_6H_5ON \cdot I$. Zerfließliche Tafeln (aus Methanol + Äther). F: etwa 100°. — $2C_6H_5ON \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen. F: 182°.

N-Propyloxymethyl-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{15}O_2N = C_5H_5N(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_3H_7$. B. Analog der vorangehenden Verbindung. — Chlorid $C_9H_{15}ON \cdot Cl$. Sehr zerfließliche Tafeln (aus Methanol + Äther). Erweicht bei ca. 45° (KARVONEN, C. 1912 II, 1269). — Bromid $C_9H_{15}ON \cdot Br$. Lamellen (aus Methanol + Äther). Erweicht bei etwa 45°. Sehr zerfließlich. — Jodid $C_9H_{15}ON \cdot I$. Krystalle. Erweicht bei etwa 45°. — $2C_9H_{15}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen. F: ca. 185°.

N,N'-Methylen-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{15}O_2N_2 = [C_5H_5N(OH)]_2CH_2$ (S. 223). B. Zur Bildung des Jodids vgl. SCHMIDT, Ar. 251, 186. — Chlorid $C_{11}H_{15}N_2Cl_2 + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Schmilzt nicht unterhalb 260°. — Jodid $C_{11}H_{15}N_2I_2 + H_2O$ (?). Tafeln (aus Wasser). F: 222—223° (Zers.). — $C_{11}H_{15}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 260°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{11}H_{15}N_2Cl_2 + HgCl_2$. Tafeln. F: 124—126°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{15}N_2Cl_2 + 4HgCl_2$. Nadeln (aus verdünnter salzsaurer Quecksilberchlorid-Lösung). F: 230°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{11}H_{15}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Blättchen (aus Salzsäure). Schmilzt nicht unterhalb 260°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 230°. Schwer löslich in Wasser.

N-[β-Chlor-α-(β-chlor-propyloxy)-propyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{15}O_2NCl = C_5H_5N(OH) \cdot CH(CHCl \cdot CH_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. B. Das Chlorid entsteht aus α.β.β'-Trichlordipropyläther (Ergw. Bd. I, S. 334) und Pyridin in Chloroform (ODDO, CUSMANO, G. 41 II, 243). — Chloroplatinat $2C_{11}H_{15}OCl_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 187° (Zers.).

N-[3.4-Dioxy-phenacyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{13}O_4N = C_5H_5N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$ (S. 225). Zersetzt sich bei 199° (MANNICH, HÜBNER, C. 1911 II, 693). Unlöslich in Äther, Chloroform und Petroläther. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Methanol oder Alkohol. — Chlorid $C_{13}H_{13}O_4N \cdot Cl$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 272°.

N-[3.4-Dimethoxy-phenacyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{17}O_4N = C_5H_5N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. B. Das Bromid entsteht aus Pyridin und 4-Bromacetyl-veratrol in siedenden Alkohol (MANNICH, HÜBNER, C. 1911 II, 693). — Beim Erhitzen des Bromids mit konz. Salzsäure auf 140—150° entsteht N-[3.4-Dioxy-phenacyl]-pyridiniumchlorid. — Bromid $C_{15}H_{17}O_4N \cdot Br$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 258°.

N-Acetyl-pyridiniumhydroxyd $C_7H_9O_2N = C_5H_5N(OH) \cdot CO \cdot CH_3$. — Chlorid $C_7H_9ON \cdot Cl$. B. Aus Pyridin und Acetylchlorid in absol. Äther (FREUDENBERG, PETERS, B. 52, 1467; vgl. DEHN, Am. Soc. 34, 1408; DENNSTEDT, ZIMMERMANN, B. 19, 75) oder in Chloroform (FR., P., B. 52, 1465). Krystalle. Kaum löslich in Chloroform (FR., P.). Wird durch Luftfeuchtigkeit zersetzt (FR., P.). Bei der Einw. von Alkohol entstehen Pyridinhydrochlorid und Essigester (FR., P.). Bei mehrstündiger Einw. von Chloroform tritt Zersetzung ein (FR., P.).

N,N'-Oxalyl-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{13}O_4N_2 = C_5H_5N(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot N(C_5H_5) \cdot OH$. — Dichlorid $C_{13}H_{13}O_4N_2Cl_2$. B. Aus Oxalylchlorid und Pyridin in Chloroform (JONES, TASKER, C. 1909 I, 1856; ADAMS, GILMAN, Am. Soc. 37, 2717; FREUDENBERG, PETERS, B. 52, 1466). Gelbe Krystalle. Sehr hygroskopisch (FR., P.). Wird durch Wasser unter Bildung von Pyridin, Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzt (J., T.; FR., P.). Wird durch Alkohol zersetzt (FR., P.).

N-[β-Chlor-α.β-bis-phenylimino-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{15}ON_2Cl = C_5H_5N(OH) \cdot C:(N \cdot C_6H_5) \cdot CCl:N \cdot C_6H_5$. B. Das Chlorid entsteht aus Oxalsäure-bis-phenylimidechlorid (Hptw. Bd. XII, S. 291) und Pyridin auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BREUNING, J. pr. [2] 83, 112). — Chlorid $C_{15}H_{15}ClN_2$. Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 203°.

N-[β-Chlor-α.β-bis-o-tolylimino-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{21}H_{25}ON_2Cl = C_5H_5N(OH) \cdot C:(N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CCl:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Das Chlorid entsteht aus Oxalsäure-bis-o-tolylimidechlorid und Pyridin in Toluol auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BREUNING, J. pr. [2] 83, 111). — Bei kurzem Erwärmen des Chlorids mit p-Toluidin in Alkohol erhält man das Hydrochlorid des Glutacondialdehyd-bis-p-tolylimids; analog verläuft die Reaktion mit β-Naphthylamin. — Chlorid $C_{21}H_{25}ClN_2$. Gelbe Blättchen (aus Methanol). F: 180°. Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei ca. 80°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Pyridin, unlöslich in Äther. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft sowie beim Kochen mit Wasser, Säuren und Basen. Löst sich in Schwefelsäure mit blutroter Farbe. — $2C_{21}H_{25}ClN_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 210—212°.

N - Diphenylaminoformyl - pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{15}O_2N_2 = C_6H_5N(OH) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Das Chlorid ist im *Hptw.* Bd. XX, S. 209 als Verbindung von Pyridin mit Diphenylcarbamidsäurechlorid abgehandelt worden. — Das Chlorid liefert bei der Einw. von verd. Natronlauge bei 0° Diphenylcarbamidsäureanhydrid und das Mono-diphenylureid des Glutacetaldehyds (Ergw. Bd. XI/XII, S. 256) (HERZOG, BUDY, B. 44, 1591). — Chlorid $C_{15}H_{15}ON_2 \cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 107° (v. MEYER, NICOLAUS, J. pr. [2] 82, 527). — Jodid. Nadeln. F: 182° (v. M., N.). — Chloroplatinat. Hellbraune Nadeln. Zersetzt sich bei 170° (v. M., N.). — Pikrat. Hellgelbe Nadeln. F: 161° (v. M., N.).

N,N'-Carbonyl-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_2N_2 = C_5H_5N(OH) \cdot CO \cdot N(C_5H_5) \cdot OH$. B. Das Dichlorid entsteht bei der Umsetzung von Pyridin mit Phosgen in Toluol (MOREL, Bl. [3] 21, 828), mit Kohlensäure-bis-trichlormethylester in Äther (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 109933; C. 1900 II, 460; *Frdl.* 5, 730), mit Chlorameisensäuretrichlormethylester in Benzol (Ch. F. v. H.) oder mit Chlorameisensäurephenylester (MOREL). — Das Dichlorid reagiert mit Alkoholen und Phenolen meist unter Bildung von Kohlensäureestern (Ch. F. v. H., D. R. P. 109933, 117346; C. 1900 II, 460; 1901 I, 429; *Frdl.* 5, 730, 954; BAYER & Co., D. R. P. 117625; C. 1901 I, 428; *Frdl.* 6, 1162); mit Benzylalkohol gibt es Benzylchlorid (Ch. F. v. H., D. R. P. 117346), mit Benzaldehyd Benzalchlorid (Ch. F. v. H.). Einw. von Salicylsäure auf das Dichlorid: Ch. F. v. H. — Dichlorid $C_{11}H_{10}ON_2Cl_2$. Citronengelbes Krystallpulver. Wird durch Wasser zersetzt.

Anhydrid des N - Carboxymethyl - pyridiniumhydroxyds, Pyridinbetain

$C_5H_7O_2N = C_5H_5N^+ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O^-$ (S. 226). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure im Rohr auf 180° sowie beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 250° Pyridin (v. WALTHER, WEINHAGEN, J. pr. [2] 98, 57). Liefert mit Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid gelbe Krystalle (ROEDER, B. 46, 3727).

N-[α -Carboxy-vinyl]-pyridiniumhydroxyd $C_6H_7O_2N = C_5H_5N(OH) \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$. B. Das Bromid entsteht beim Erhitzen von Pyridin mit α,β -Dibrom-propionsäure, α -Bromacrylsäure, Brommaleinsäure oder Bromfumarsäure auf ca. 110° (PFEIFFER, LANGENBERG, B. 43, 2935). Das Bromid entsteht ferner beim Erwärmen von Pyridin mit di-Dibrombernsteinsäure auf 60—70° (Pr., B. 48, 1057); mit Mesodibrombernsteinsäure entsteht das Bromid in geringer Menge, daneben entsteht das Betain des N-[α,β -Dicarboxy-vinyl]-pyridiniumhydroxyds (S. 79) (Pr., L.; Pr.). Das Bromid entsteht bei längerem Erwärmen von saurem mesodibrombernsteinsäurem Pyridin (S. 68) oder beim Erhitzen des Betains des N-[α,β -Dicarboxy-vinyl]-pyridiniumhydroxyds auf ca. 100—110° (Pr., L.). — Das Bromid entfärbt wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung sofort (Pr., L.). Wird die wäßr. Lösung des Bromids mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt, so erhält man eine Lösung des entsprechenden Betains, die sich beim Eindampfen rot färbt (Pr., L.). Das Bromid gibt beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak oder Anilin eine rote Färbung; auch die Lösung in Kalilauge wird bald rot (Pr., L.). — Chlorid $C_6H_7O_2N \cdot Cl$. Nadeln mit $1H_2O$ (aus Alkohol). F: 195° (Zers.) (Pr., L.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Eisessig, kaum in Äther und Ligroin. — Bromid $C_6H_7O_2N \cdot Br$. Nadeln. F: 216° (Zers.) (Pr., L.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Chloroform, Äther und Ligroin. Löst sich in Soda-Lösung unter Kohlendioxyd-Entwicklung. — $2C_6H_7O_2N \cdot Cl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 196° (Pr., L.). Leicht löslich in Wasser. — $2C_6H_7O_2N \cdot Cl + PtCl_4 + 4H_2O$. Orangefarbene Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200° (Pr., L.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in organischen Lösungsmitteln. — Pikrat $C_6H_7O_2N \cdot O \cdot C_6H_4(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 158° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol.

N-[4-Cyan-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{11}ON_2 = C_5H_5N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. B. Das Chlorid erhält man aus 4-Chlormethyl-benzonitril und Pyridin bei 70—80° (BASF, D. R. P. 240835; C. 1911 II, 1843; *Frdl.* 10, 140). — Chlorid $C_{13}H_{11}N_2 \cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

N-[α -[2-Oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-(1)]-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{24}H_{21}O_4N = C_5H_5N(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Das Chlorid entsteht aus Pyridin und 3-Oxy-4-[α -chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester in Benzol (ROSLAV, M. 34, 1514). — Beim Behandeln des Chlorids mit feuchtem Silberoxyd oder mit Wasser entsteht 3-Oxy-4-[α -oxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester; bei der Einw. von Kalilauge erhält man außerdem geringe Mengen α,β -Diphenyl- α,β -bis-[2-oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-(1)]-äthan (Ergw. Bd. X, S. 283). — Chlorid $C_{24}H_{20}O_4N \cdot Cl$. Gelb, amorph. Zersetzt sich bei 162—163°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser mit hellgelber Farbe. Gibt mit Eisenchlorid eine schwache grüne, mit konz. Schwefelsäure eine schwache rote Färbung.

N-[4-Nitro- α -[2-oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-(1)]-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{24}H_{20}O_4N_2 = C_5H_5N(OH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Das Chlorid

entsteht aus Pyridin und 3-Oxy-4-[α -chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester in heißem Benzol (SEIB, *M.* **34**, 1583). — Das Chlorid wird durch Wasser sowie durch feuchtes Silberoxyd in Pyridin und 3-Oxy-4-[4-nitro- α -oxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester gespalten; bei der Einw. von Kalilauge erhält man außerdem noch 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und geringe Mengen eines bei 211—213° schmelzenden Produkts. — Chlorid. Hellgelbe Tafelchen. F: 110°. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Die gelbe wäßrige Lösung trübt sich bald unter Zersetzung. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure in Grün umschlägt. Gibt mit Eisenchlorid eine blaugüne Färbung.

Betain des N-[α,β -Dicarboxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyds $C_9H_9O_4N = [C_5H_5\overset{+}{N}\cdot CH(CO\cdot\bar{O})\cdot CH_2\cdot CO\cdot\bar{O}]H$. Inaktive Form (*S.* 227). *B.* Aus Pyridin und Maleinsäure bei mehrwöchigem Aufbewahren in wäßriger, methylalkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung (LUTZ, *B.* **43**, 2638). Bei 15 Min. langem Erhitzen von saurem maleinsaurem Pyridin auf 105° (*L.*).

N-[α,β -Dicarboxy-vinyl]-pyridiniumhydroxyd $C_9H_9O_5N = C_5H_5N(OH)\cdot C(CO_2H)\cdot CH\cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid bezw. Bromid erhält man aus dem Betain (*s. u.*) durch Einw. von konz. Salzsäure bezw. konz. Bromwasserstoffsäure (PFEIFFER, LANGENBERG, *B.* **43**, 2933). — Durch Wasser werden die Salze wieder in das Betain übergeführt. — Chlorid $C_9H_9O_4N\cdot Cl$. Tafeln. Zersetzt sich bei 150°. — Bromid $C_9H_9O_4N\cdot Br$. Zerfließliche Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 170°.

Betain des N-[α,β -Dicarboxy-vinyl]-pyridiniumhydroxyds $C_9H_9O_4N = [C_5H_5\overset{+}{N}\cdot C(CO\cdot\bar{O})\cdot CH\cdot CO\cdot\bar{O}]H$ (*S.* 228). Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther, Eisessig und Ligroin (PFEIFFER, LANGENBERG, *B.* **43**, 2932). Leicht löslich in verd. Salzsäure; löst sich in Soda-Lösung unter Kohlendioxyd-Entwicklung. Die Lösung in Kalilauge ist grünlichgelb und wird beim Kochen orangefarbt.

N,N'-Äthylen-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_5H_5)\cdot OH$ (*S.* 228). *B.* Zur Bildung des Dibromids vgl. SCHMIDT, *Ar.* **251**, 196. — Dichlorid $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$. Krystallalkoholhaltige Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 260° (SCH., *Ar.* **251**, 201). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $C_{12}H_{14}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 260°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{12}H_{14}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Schmilzt nicht unterhalb 260°. — Pikrat. Gelbe Blättchen. F: 246°. Schwer löslich in Wasser.

N-[4.6-Dinitro-3-amino-phenyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}O_6N_4 = C_5H_5N(OH)\cdot C_6H_3(NO_2)_2\cdot NH_2$ (*S.* 228). *B.* Das Chlorid entsteht bei kurzem Erwärmen von N,N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-pyridiniumchlorid mit Anilin in Alkohol (ZINCKE, WEISSPFENNING, *J. pr.* [2] **85**, 208). — Das Chlorid gibt mit Natronlauge Glutacondialdehyd-mono-[4.6-dinitro-3-amino-anil] (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 17). Beim Erwärmen des Chlorids mit Anilin auf dem Wasserbad entstehen Glutacondialdehyd-dianil und 4.6-Dinitro-phenylendiamin-(1.3), bei längerer Einw. von Anilin 4.6-Dinitro-phenylendiamin-(1.3) und N-Phenyl-pyridiniumchlorid.

N,N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-pyridiniumhydroxyd $C_{16}H_{14}O_6N_4 = C_5H_5N(OH)\cdot C_6H_3(NO_2)_2\cdot N(C_5H_5)\cdot OH$ (*S.* 228). Das Dichlorid gibt bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung das betainartige Anhydrid $C_5H_5\overset{+}{N}\cdot C_6H_3(NO_2)_2\cdot S$ (*S.* 76) (ZINCKE, WEISSPFENNING, *J. pr.* [2] **85**, 211). Bei kurzem Erwärmen des Dichlorids mit Anilin in Alkohol entsteht N-[4.6-Dinitro-3-amino-phenyl]-pyridiniumchlorid (*Z., W., J. pr.* [2] **85**, 208). Mit Phenylhydrazin in warmem Alkohol gibt das Dichlorid N,N'-Bis-[ϵ -phenylhydrazono- γ -pentenyliden]-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 40) (*Z., W., J. pr.* [2] **85**, 210).


N-[4-Amino-benzyl]-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{11}ON_2 = C_5H_5N(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (*S.* 229). — $C_{11}H_{11}N_2\cdot Cl + HCl$. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 265314, 272975; *C.* **1913** II, 1531; **1914** I, 1617; *Frdl.* **11**, 407, 408.


N-{4.5-Methylenedioxy-2-[β -(methyl-cyan-amino)-äthyl]-benzyl}-pyridiniumhydroxyd $C_{17}H_{19}O_3N_3 = H_2C\overset{O}{\underset{O}{\curvearrowright}}C_6H_3[CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CN]\cdot CH_2\cdot N(C_5H_5)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Methyl-[4.5-methylenedioxy-2-brommethyl- β -phenäthyl]-cyanamid

(Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 771) und Pyridin in Chloroform (v. BRAUN, B. 49, 2627). — Bromid $C_{11}H_{16}O_2N_3 \cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 209°. Löslich in Wasser.


Benzolsulfonyl-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_3NS = C_6H_5N(OH) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. B. Das Chlorid entsteht aus Pyridin und Benzolsulfonsäurechlorid in wasserfreiem Äther in Stickstoff- oder Kohlendioxyd-Atmosphäre (SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* 39, 2451; vgl. GEBAUER-FÜLNEGG, RIESENFELD, M. 47 [1926], 186, 195). — Chlorid $C_{11}H_{10}O_3SN \cdot Cl$. F: 110–112° (SCHW., D.; G.-F., R.). Liefert bei der Einw. von Alkohol benzolsulfonsaures Pyridin (G.-F., R.; vgl. jedoch SCHW., D.).

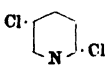
Substitutionsprodukte des Pyridins.


2-Fluor-pyridin C_5H_4NF , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Amylnitrit auf eine Lösung von 2-Amino-pyridin in 50%iger Fluorwasserstoffsäure unter Kühlung (TSCHITSCHIRABIN, RJASANZEW, *Ж.* 47, 1575; C. 1916 II, 228).  — Kp₇₃₃: 125,8° (korr.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. D₄: 1,1489; D₂₀: 1,1281. n_D: 1,4678. — $2C_5H_4NF + PtCl_4$. B. Durch Erhitzen des nachfolgenden Salzes auf 100° (T., R.). Rote Masse. — $2C_5H_4NF + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rote Krystalle (aus Wasser). F: 145–153° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

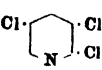
2-Chlor-pyridin C_5H_4NCl , s. nebenstehende Formel (S. 230). B. {Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid ... (O. FISCHER, B. 31, 611; 32, 1298); vgl. FARGHER, FURNESS, *Soc.* 107, 690; STEINHÄUSER, DIEPOLDER, J. pr. [2] 93, 390). Beim Behandeln einer Lösung von 2-Amino-pyridin in konz. Salzsäure mit Natriumnitrit (MARCKWALD, B. 27, 1322; TSCHITSCHIRABIN, RJASANZEW, *Ж.* 47, 1579; C. 1916 II, 228). — Kp: 167–168° (TSCH., R.), 170° (unkorr.) (FA., FU.). — Gibt beim Kochen mit Hydrazinhydrat 2-Hydrazino-pyridin (FA., FU.). Beim Erhitzen mit 1 Mol 2-Amino-phenol im Rohr auf 205° erhält man 2-[2-Oxy-anilino]-pyridin(?) (Syst. No. 3393) und geringe Mengen [2-Oxy-phenyl]-di-[pyridyl-(2)]-amin, beim Erhitzen mit 0,5 Mol 2-Amino-phenol und letztgenannte Verbindung (ST., DIE., J. pr. [2] 93, 395; DIE., DEUERLEIN, J. pr. [2] 106 [1923], 41, 50). 2-Chlor-pyridin liefert beim Erhitzen mit o-Anisidin auf 210–215° das Hydrochlorid einer Verbindung $C_{12}H_{10}ON_2$ (s. u.), bei Gegenwart von Bariumoxyd 2-[2-Methoxy-anilino]-pyridin (Syst. No. 3393) (ST., DIE., J. pr. [2] 93, 396; DIE., DEU., J. pr. [2] 106, 49). 

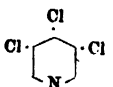
Verbindung $C_{12}H_{10}ON_2$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 159° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, J. pr. [2] 93, 397; DIE., DEUERLEIN, J. pr. [2] 106, 49). Leicht löslich in Natronlauge. — $C_{12}H_{10}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 255°.

4-Chlor-pyridin C_5H_4NCl , s. nebenstehende Formel (S. 231). Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid-Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf 220–230° 4-Amino-pyridin (EMMERT, DORN, B. 48, 691). 

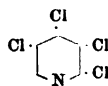
2,5-Dichlor-pyridin $C_5H_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MEYER, GRAF, B. 61 [1928], 2214. — B. Neben 2-Chlor-pyridin beim Erhitzen von N-Methyl-α-pyridon mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 200° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, J. pr. [2] 93, 391). — Stark süßlich riechende Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 59–60°. Ist schon bei Zimmertemperatur sehr flüchtig. — $C_5H_3NCl_2 + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 192–193°. Zersetzt sich beim Aufbewahren. 

3,5-Dichlor-pyridin $C_5H_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel (S. 231). Ultraviolett Absorptionsspektrum des Dampfes:  PURVIS, *Soc.* 103, 2288.

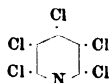
2,3,5-Trichlor-pyridin $C_5H_2NCl_3$, s. nebenstehende Formel (S. 231). B. Durch Erhitzen von 1-Methyl-3,5-dichlor-pyridon-(2) mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid im Rohr auf 180° (O. FISCHER, CHUR, J. pr. [2] 93, 371). — F: 50° (F., CH.). Ultraviolett Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* 103, 2289. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 210° (F., CH.). 

3,4,5-Trichlor-pyridin $C_5H_2NCl_3$, s. nebenstehende Formel (S. 232). Ultraviolett Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* 103, 2290. — Geht beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° in 3,5-Dichlor-4-amino-pyridin über (SELL, *Soc.* 99, 1683). 

2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin $C_5HNC l_4$, s. nebenstehende Formel (S. 232). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, Soc. 103, 2291. — Liefert beim Kochen mit mäßig konzentrierter Natriummethylat-Lösung 3.5-Dichlor-2.4-dimethoxy-pyridin sowie geringere Mengen 3.5-Dichlor-4-oxy-2-methoxy-pyridin und 2.3.5-Trichlor-4-oxy-pyridin, beim Kochen mit konz. Natriummethylat-Lösung erhält man dagegen hauptsächlich 3.5-Dichlor-4-oxy-2-methoxy-pyridin neben Dimethyläther und sehr geringen Mengen 3.5-Dichlor-2.4-dimethoxy-pyridin, während beim Erhitzen von 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 200° bis 205° ausschließlich 3.5-Dichlor-2.4-dioxy-pyridin entsteht (SELL, Soc. 101, 1194, 1947).



Pentachlorpyridin C_5NCl_5 , s. nebenstehende Formel (S. 232). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, Soc. 103, 2291.



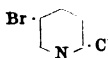
2-Brom-pyridin C_5H_4NBr , s. nebenstehende Formel (S. 233). B. Beim Diazotieren von 2-Amino-pyridin mit Amylnitrit in 20%iger Bromwasserstoffsäure (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, Ж. 47, 1578; C. 1916 II, 228). Beim Auflösen von Natrium- α -pyridindiazotat (Syst. No. 3449) in konz. Bromwasserstoffsäure (TSCH., Ж. 50, 505; C. 1923 III, 1021).



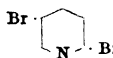
3-Brom-pyridin-hydroxymethylat, 1-Methyl-3-brom-pyridinium-hydroxyd C_5H_5ONBr , s. nebenstehende Formel. B. Das Jodid entsteht aus 3-Brom-pyridin und Methyljodid bei 100° (DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2] 84, 439). — Das Jodid gibt bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung unter Kühlung ein öliges Produkt, das bei der Bromierung in essigsaurer Lösung 1-Methyl-3.5-dibrom-pyridon-(2) liefert. — Jodid $C_5H_7BrN \cdot I$. Gelbe, hygroskopische Nadeln. F: 146°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.



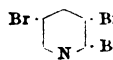
2-Chlor-5-brom-pyridin C_5H_4NClBr , s. nebenstehende Formel. B. Durch Diazotieren von 2-Chlor-5-amino-pyridin in Kupfer(I)-bromid-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, Ж. 50, 479; C. 1923 III, 1020) oder von 5-Brom-2-amino-pyridin in salzsaurer Lösung (TSCH., TJASHELOWA, Ж. 50, 487; C. 1923 III, 1021). — Charakteristisch riechende Blättchen (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 71°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.



2.5-Dibrom-pyridin $C_5H_4NBr_2$, s. nebenstehende Formel (S. 233). B. Durch Behandeln von diazotiertem 5-Brom-2-amino-pyridin mit 40%iger Bromwasserstoffsäure (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, Ж. 50, 489; C. 1923 III, 1021). — Scharf riechende Nadeln (durch Sublimation), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 94° bis 95°. Sehr flüchtig. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser.



2.3.5-Tribrom-pyridin $C_5H_3NBr_3$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 1-Methyl-3.5-dibrom-pyridon-(2) mit Phosphorpentabromid und Phosphortribromid im Rohr auf 150° (O. FISCHER, CHUR, J. pr. [2] 93, 372). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 46°. Riecht bromoformähnlich. Schmeckt anfangs süßlich anisartig, dann sehr bitter. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in konz. Salzsäure. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 180° bis 200° 3.5-Dibrom-2-amino-pyridin. — $2C_5H_3NBr_3 + HgCl_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 181—182°.




2-Jod-pyridin C_5H_4NI , s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandeln von Natrium- α -pyridindiazotat (Syst. No. 3449) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,52), anfangs unter Kühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, Ж. 47, 1588; C. 1916 II, 229; TSCH., Ж. 50, 505; C. 1923 III, 1021). Durch Diazotieren von 2-Amino-pyridin mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung bei 0° und Einw. des Reaktionsgemisches auf eine siedende Lösung von Kaliumjodid in verd. Essigsäure (TSCH., Rj.). — Kp_2 : 93° (TSCH., Rj.). D: 2,0039; D₄: 1,9735; n_D: 1,6366 (TSCH., Rj.). — $2C_5H_4NI + 2HCl + PtCl_2$. Rote Nadeln (aus Wasser). F: 210° (Zers.) (TSCH., Rj.). — Pikrat $C_5H_4NI + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 119—120° (TSCH., Rj.).

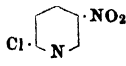


3-Nitro-pyridin $C_5H_4O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch allmähliche Einw. einer Lösung von Kaliumnitrat in Salpetersäure (D: 1,5) auf ein auf 290° bis 300° erhitztes Gemisch von Pyridin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von




wenig metallischem Eisen (FRIEDL, *M.* 34, 760; vgl. *F.*, *B.* 45, 428; KIRPAL, REITER, *B.* 58 [1925], 699). — Schwach riechende Nadeln (aus Benzol + Ligroin oder verd. Alkohol). *F.*: 41°; *Kp.*: 216° (unkorr.) (*F.*). Ist schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig und ist mit Wasserdampf flüchtig (*F.*, *M.* 34, 761). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 3-Amino-pyridin (*F.*, *B.* 45, 429). Beim Kochen von 2 Mol 3-Nitro-pyridin mit 1 Mol arseniger Säure in 9 Mol Natronlauge erhält man 3,3'-Azoxypyridin (*F.*, *M.* 34, 763). Einw. von Natriummethylat: *F.*, *M.* 34, 763. — $C_5H_4O_2N_2$ + HCl . Blättchen. *F.*: 154° (*F.*, *M.* 34, 761). — $C_5H_4O_2N_2 + H_2SO_4$. Hygroskopische Krystalle (*F.*, *M.* 34, 762). — $C_5H_4O_2N_2 + HNO_3$. Krystalle (aus verd. Salpetersäure). *F.*: 150—151° (*F.*, *B.* 45, 429). — $2C_5H_4O_2N_2 + AgNO_3$. Nadeln. *F.*: 175—176° (*F.*, *M.* 34, 763). — $C_5H_4O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. *F.*: 140° (*F.*, *M.* 34, 762). — $2C_5H_4O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich von 254° an (*F.*, *M.* 34, 762).

2-Chlor-3-nitro-pyridin $C_5H_3O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 3-Nitro-2-amino-pyridin mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung . (TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, *Ж.* 50, 476; *C.* 1923 III, 1020). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 101—102°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Unlöslich in Natronlauge, löslich in starken Säuren.

6-Chlor-3-nitro-pyridin $C_5H_3O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 5-Nitro-2-amino-pyridin mit Natriumnitrit in rauchender Salzsäure (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 46, 1241; *C.* 1915 I, 1066). — Schwach riechende Nadeln (aus Wasser). *F.*: 108—110°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Löslich in starken Säuren, unlöslich in Alkalilauge. 

2. Stammkerne C_6H_7N .

1. **2-Methyl-pyridin, α -Methyl-pyridin, α -Picolin** C_6H_7N , s. nebenstehende Formel (*S.* 234). *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Überleiten  von Acetylen und Ammoniak über Aluminiumoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd oberhalb 300° (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 47, 707; *C.* 1916 I, 920). In geringer Menge aus Par-aldehyd und Acetamid im Rohr bei 280° (PICTET, STEHELIN, *C. r.* 162, 877; *C.* 1916 II, 492). *F.*: —64° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 157), —69,9° (TIMMERMAN, *C.* 1921 III, 289). *Kp.*₇₆₀: 128° ± 0,7° (*T.*). Dichte *D*₄ zwischen —70° (unterkühlt) (1,036) und +126° (0,842) und Oberflächenspannung zwischen —70° (unterkühlt) (47,4 dyn/cm) und +126° (22,5 dyn/cm); *J.* Ultraviolettes Absorptionsspektrum von α -Picolin-Dampf: PURVIS, *Soc.* 97, 700; HERMANN, *C.* 1919 III, 758; von α -Picolin in alkoh. Lösung: H. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges. No. 4* [1910], *S.* 70. Einfluß von α -Picolin auf die optische Drehung und auf die Löslichkeit von d-Camphocarbonsäure in m-Xylol und auf die Geschwindigkeit der Abspaltung von Kohlendioxyd aus d-Camphocarbonsäure in 2-Nitro-toluol, m-Xylol und Acetophenon: BREDIG, *Z. El. Ch.* 24, 293. Zur Dissoziation in 80%igem Alkohol vgl. HÄGGLUND, *J. Chim. phys.* 10, 220; *C.* 1911 II, 825.

α -Picolin liefert beim Hydrieren mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Platin α -Pipicolin (SKITA, BRUNNER, *B.* 49, 1600). Verbindet sich bei Ausschluß von Luft mit Natrium zu einer blauschwarzen, selbstentzündlichen Verbindung, die auf 2 Mol α -Picolin 1 Atom Natrium enthält (EMMERT, *B.* 47, 2599). Beim Erhitzen mit Natriumamid in Toluol oder Petroleum entsteht 6-Amino-2-methyl-pyridin (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, *Ж.* 46, 1226; *C.* 1915 I, 1065; SEIDE, *Ж.* 50, 536; *C.* 1923 III, 1022). Lagert mehr als 2 Mol Chlorwasserstoff an, ohne zu erstarren (EPHRAIM, HOCHULI, *B.* 48, 632). Verhalten von α -Picolin gegen Methyljodid in äther. Lösung im Sonnenlicht: DEHN, CONNER, *Am. Soc.* 34, 1414. α -Picolin liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Natriumamid in Toluol auf 130° 6-Amino-2-methyl-pyridin, 6-Methylamino-2-methyl-pyridin und 6-Dimethylamino-2-methyl-pyridin (TSCH., SEIDE, *Ж.* 46, 1227; *C.* 1915 I, 1065). Gibt bei 1½-stdg. Erhitzen mit Äthyljodid auf 280—300° 2-Methyl-6-äthyl-pyridin, 2-Methyl-4-äthyl-pyridin und 2-Methyl-4,6-diäthyl-pyridin (ECKERT, LORIA, *M.* 38, 228). Geschwindigkeit der Reaktion von α -Picolin mit Isopropylbromid, Isobutylbromid und Isoamylbromid in Isoamylalkohol bei ca. 92°: LONG, *Soc.* 99, 2169. α -Picolin liefert mit 6—7 Tln. Acetanhydrid im Rohr bei 200—220° 1,3-Diacetyl-indolizin (Picolid; Syst. No. 3222) (SCHOLTZ, *B.* 46, 739; SCH., FRAUDE, *B.* 46, 1069; vgl. TSCH., STEPANOW, *B.* 62 [1929], 1072); bei analoger Behandlung mit Propionsäureanhydrid entsteht 1-Methyl-3-propionyl-indolizin (Syst. No. 3184) (SCH., *F.*, *B.* 46, 1081; vgl. TSCH., *St.*, *B.* 62 [1929], 1071; 63 [1930], 470). Gibt bei längerem Erwärmen mit 1 Mol Chloressigsäure auf dem Wasserbad 2-Methyl-1-carboxy-methyl-pyridiniumchlorid (*S.* 84) (KIRPAL, *M.* 31, 976). Liefert beim Stehenlassen mit l-Brombernsteinsäure in Alkohol die rechtsdrehende Form des Betains des N-(α,β -Dicarboxy-äthyl)- α -picoliniumhydroxyds (*S.* 84); mit Maleinsäure entsteht unter den gleichen

Bedingungen die inaktive Form dieses Betains (S. 84) (LUTZ, *Ж.* 47, 1553; *C.* 1916 II, 216). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* 17, 275.

Nitrat. Oberflächenspannung der 1 n-Lösungen in Wasser und in mit Nitrobenzol gesättigtem Wasser: v. EULER, *Z. El. Ch.* 23, 195. — Verbindung mit Natrium s. S. 82. — $C_6H_7N + HBr + CuBr$. Braune Krystalle (DATTA, SEN, *Am. Soc.* 39, 759). — $C_6H_7N + HBr + AgBr$. Hellgelber Niederschlag. F: 157°; wird beim Aufbewahren an der Luft tiefgelb (DA., S., *Am. Soc.* 39, 752). — $C_6H_7N + HBr + AuBr_3$. Blutrote und schwarze Krystalle (aus Alkohol) (GUTLIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* 85, 394). — $2C_6H_7N + 2HI + CdI_2$ (DA., *Am. Soc.* 35, 951). — $C_6H_7N + HgCl_2$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 30°: RÄY, DHAR, *Soc.* 103, 6, 8. — $C_6H_7N + HBr + HgBr_2$. Nadeln. F: 88° (DEHN, *Am. Soc.* 34, 290). — $C_6H_7N + HCl + PbCl_2$. Krystallpulver (DA., S., *Am. Soc.* 39, 754). — $C_6H_7N + HBr + PbBr_2$. Weißer Niederschlag. Wird bei 100° gelb; F: 168—169° (Zers.) (DA., S.). — $2C_6H_7N + 2HCl + PbCl_2$. Hellgelbe Nadeln und Spieße (G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] 90, 506). — $2C_6H_7N + 2HBr + SeBr_2$. Blaurote Krystalle (G., ENGEROFF, *Z. anorg. Ch.* 89, 312). Die wäßr. Lösung ist farblos. — $2C_6H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Prismen (G., FLURY, *J. pr.* [2] 86, 159). — $2C_6H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Rote Nadeln (G., FL.). — $C_6H_7N[Cr(H_2O)_4](NH_4)_2$ (SCN)₂. Krystallpulver. Unlöslich in Wasser (WERNER, B. 49, 1543). — $2C_6H_7N + 2HCl + RuCl_3$. Bronzeglänzende Blättchen (G., B. 44, 308). — $2C_6H_7N + 2HBr + RuBr_4$. Blauschwarze Nadeln. (G.) — $2C_6H_7N + PdI_2$. Graugelbes Krystallpulver (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* 95, 167). — $2C_6H_7N + Pd(NO_3)_2$. Goldgelbes Krystallpulver (G., FE.). — $2C_6H_7N + 2HBr + PdBr_4$. Leicht zersetzliches, blauschwarzes Krystallpulver (G., FE.). — $2C_6H_7N + 2HCl + OsCl_4$. Gelblichrote Blättchen (G., B. 44, 311). Rhombisch (LENK). Leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure, schwer in Alkohol. — $2C_6H_7N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Blättchen (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* 89, 330). — $2C_6H_7N + IrCl_3$. Gelbes Pulver (G., *Z. anorg. Ch.* 89, 343). — $2C_6H_7N + 2HCl + IrCl_3$. Tiefrote Krystalle (G., *Z. anorg. Ch.* 89, 342). — $2C_6H_7N + 2HBr + PtBr_4$. Rote bis rotbraune Tafeln (G., B. 43, 3232). Rhombisch (LENK). F: 211—212° (unkorr.). — $2C_6H_7N + 2HI + PtI_4$. Schwarzer Niederschlag (DA., *Am. Soc.* 35, 1187). Löslich in Wasser mit rotbrauner Farbe. — Verbindung mit Tetrabromkohlenstoff $C_6H_7N + 2CBr_4$. Nadeln (aus Chloroform). F: 214° (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* 33, 1596). — Pikrat $C_6H_7N + C_6H_5O_4N_3$. Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 163° (TSCHITSCHIBABIN, SKIDE, *Ж.* 46, 1226; *C.* 1915 I, 1065). — Acetat. Elektrische Leitfähigkeit in 80%igem Alkohol: HÄGGLUND, *J. Chim. phys.* 10, 220; *C.* 1911 II, 825. — Salz der Maleinsäure $C_6H_7N + C_4H_2O_4$. B. Aus Maleinsäure und α -Picolin in absol. Äther (LUTZ, *Ж.* 47, 1552; *C.* 1916 II, 216). Krystalle. F: 76—77°. Geht beim Aufbewahren der Lösung in Methanol oder Alkohol bei Zimmertemperatur in das inakt. Betain des N-[α , β -Dicarboxy-äthyl]- α -picoliniumhydroxyds (S. 84) über. — Salz der Salicylsäure. Elektrische Leitfähigkeit in 80%igem Alkohol: HÄGGLUND, *J. Chim. phys.* 10, 220; *C.* 1911 II, 825. — Verbindung mit Benzolsulfochlorid $2C_6H_7N + C_6H_5O_2ClS$. Nadeln (SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* 39, 2452). — Salz der 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (Säure des Helianthins). Dunkelbraunrote Platten. Verfärbt sich bei 157°; F: 180° (STARK, DEHN, *Am. Soc.* 40, 1578).

Funktionelle Derivate des α -Picolins.

α -Picolin-hydroxymethylat, N-Methyl- α -picoliniumhydroxyd $C_7H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_7N(CH_3) \cdot OH$ (S. 237). Das Jodid gibt mit p-Nitroso-dimethylanilin in Gegenwart von Piperidin 1-Methyl-2-[4-dimethylamino-phenyliminomethyl]-pyridiniumjodid (KAUFMANN, VALLETTE, B. 45, 1739). — Nitrit $C_7H_{10}N \cdot NO_2$. Krystalle. Konnte nicht farblos erhalten werden; sehr hygroskopisch; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (NEOGI, *Soc.* 99, 1601).

α -Picolin-hydroxybensylat, N-Benzyl- α -picoliniumhydroxyd $C_{13}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_7N(CH_3 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. B. Das Chlorid entsteht aus α -Picolin und Phenylchloroessigsäure auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] 96, 52). — Chlorid. Amorph. — $C_{13}H_{15}N \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 133—134°. — Dichromat. F: 129°. — $2C_{13}H_{15}N \cdot Cl + PtCl_4$. Fleischfarbene Krystalle (aus Wasser). F: 212—213°.

N-[2-Nitro-benzyl]- α -picoliniumhydroxyd $C_{13}H_{14}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_7N(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH$. — Chlorid $C_{13}H_{13}O_3N_3 \cdot Cl$. B. Aus α -Picolin und 2-Nitro-benzylchlorid auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] 96, 54). Schwach hygroskopisch. F: 115°. — $C_{13}H_{13}O_3N_3 \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 132—133°.

N-[3-Nitro-benzyl]- α -picoliniumhydroxyd $C_{13}H_{14}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_7N(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH$. — Chlorid $C_{13}H_{13}O_3N_3 \cdot Cl$. B. Aus α -Picolin und 3-Nitro-benzylchlorid auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] 96, 55). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 118°. — $C_{13}H_{13}O_3N_3 \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 159°.

N-[4-Nitro-benzyl]- α -picoliniumhydroxyd $C_{13}H_{13}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_5H_4N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH$. — Chlorid $C_{13}H_{13}O_3N_2 \cdot Cl$. *B.* Aus α -Picolin und 4-Nitro-benzylchlorid auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] 90, 56). Hygroskopisches Pulver (aus Alkohol + Äther). — $C_{13}H_{13}O_3N_2 \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). *F.*: 159°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Nadeln (aus Wasser). *F.*: 139—140°. — $2C_{13}H_{13}O_3N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). *F.*: 217°.

2-Methyl-1-carboxymethyl-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_5H_4N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht bei längerem Erwärmen äquimolekularer Mengen von α -Picolin und Chloroessigsäure auf dem Wasserbad (KIRPAL, *M.* 31, 976). — Chlorid. Krystalle. *F.*: 188° (Zers.). — $2C_8H_{11}O_2N \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen. *F.*: 212° (Zers.).

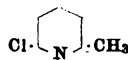
α -Picolin-betain $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot C_5H_4N^+ \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O^-$. *B.* Bei Einw. von Silberoxyd auf das vorangehende Chlorid (KIRPAL, *M.* 31, 977). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). Wird bei 100° wasserfrei. Färbt sich oberhalb 100° dunkelbraun, zersetzt sich bei 162°. Hygroskopisch. Leicht löslich in Alkohol. Reagiert in wäbr. Lösung neutral.

Betain des N-[α,β -Dicarboxy-äthyl]- α -picoliniumhydroxyds, „Anhydro- α -picolinbernsteinsäure“ $C_{10}H_{11}O_4N = [CH_3 \cdot C_5H_4N^+ \cdot CH(CO \cdot O^-) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O^-]H$.
a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus 10 g l-Brombernsteinsäure und 14 g α -Picolin in 70 cm³ Alkohol (LUTZ, *JK.* 47, 1554; *C.* 1916 II, 216). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 178° bis 179° (Zers.). $[\alpha]_D^{20} = +19,6^\circ$ (0,5 n-Salzsäure; $c = 1$).

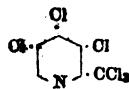
b) Inaktive Form. *B.* Beim Stehenlassen einer Lösung von 5 g Maleinsäure und 12 g α -Picolin oder einer Lösung von saurem maleinsäurem α -Picolin in Methanol oder Alkohol bei Zimmertemperatur (LUTZ, *JK.* 47, 1553; *C.* 1916 II, 216). Aus α -Picolin und dl-Brombernsteinsäure (L.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 175—176° (Zers.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Substitutionsprodukte des α -Picolins.

6-Chlor-2-methyl-pyridin C_6H_6NCl , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Diazotieren von 6-Amino-2-methyl-pyridin in konz. Salzsäure (SEIDE, *JK.* 50, 539; *C.* 1923 III, 1022). — Süßlich riechende Flüssigkeit. Kp_{740} : 183,5—184°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — $2C_6H_6NCl + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen. Wird bei 208° schwarz und zersetzt sich oberhalb 290°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.



3,4,5,6,2,1'-Hexachlor-2-methyl-pyridin, 3,4,5-Trichlor-2-trichlor-methyl-pyridin $C_6HNC_2Cl_6$, s. nebenstehende Formel (*S.* 232). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* 103, 2292. — Liefert beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf 125—130° 3,4,5-Trichlor-pyridin-carbonsäure-(2) (SKILL, *Soc.* 87, 802; *93*, 1994) und geringe Mengen 4,5(oder 3,4)-Dichlor-3(oder 5)-oxy-pyridin-carbonsäure-(2) (*S.*, *Soc.* 99, 1681). Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad 3,5-Dichlor-4-oxy-pyridin-carbonsäure-(2) (*S.*, *Soc.* 99, 1682).



2. 3-Methyl-pyridin, β -Methyl-pyridin, β -Picolin C_6H_7N , s. nebenstehende Formel (*S.* 239). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: HERMANN, *C.* 1919 III, 758. — Geschwindigkeit der Reaktion von β -Picolin mit Isopropylbromid, Isobutylbromid und Isoamylbromid in Isoamylalkohol bei ca. 92°: LONG, *Soc.* 99, 2165. β -Picolin liefert beim Stehenlassen mit l-Brombernsteinsäure in Methanol die rechtsdrehende Form des Betains des N-[α,β -Dicarboxy-äthyl]- β -picoliniumhydroxyds (*S.* 85); mit Maleinsäure oder dl-Brombernsteinsäure entsteht unter den gleichen Bedingungen die inaktive Form dieses Betains (*S.* 85) (LUTZ, *JK.* 47, 1556; *C.* 1916 II, 216).



$C_6H_7N + HBr + AuBr_3$. Blaurote und schwarze Krystalle (aus Alkohol) (GUTHRIE, HUBER, *Z. anorg. Ch.* 85, 395). — $2C_6H_7N + 2HCl + PbCl_4$. Hellgelbe Prismen (G., WISMÜLLER, *J. pr.* [2] 90, 507). Rhombisch. — $2C_6H_7N + 2HBr + SeBr_4$. Dunkelrote Krystalle (G., ENGEROFF, *Z. anorg. Ch.* 89, 312). Die wäbr. Lösung ist farblos. — $2C_6H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Blättchen (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* 88, 178). Monoklin (WEINZIERL). — $2C_6H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Rotbraune Krystalle (G., FL., *Z. anorg. Ch.* 88, 192). Wahrscheinlich monoklin (WEINZIERL). — $2C_6H_7N + 2HCl + RuCl_3$. Schwarze Krystalle (aus verd. Salzsäure). Sehr schwer löslich (G., KRAUSS, *J. pr.* [2] 91, 112). — $2C_6H_7N + 2HCl + RuCl_4$. Schwarze Kryställchen (G., K.). — $2C_6H_7N + PdCl_2$. Citronengelbe Prismen (G., FELLNER,

Z. anorg. Ch. **95**, 162). Monoklin (?). — $2C_6H_7N + 2HCl + PdCl_2$. Pleochroitische (grün und purpurn) Tafeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 144). Monoklin (?). — $2C_6H_7N + PdBr_2$. Gelbe Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 165). — $2C_6H_7N + 2HBr + PdBr_2$. Dunkelrote Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 154). Wahrscheinlich triklin. — $2C_6H_7N + 2HCl + PdCl_2$. Purpurrote Prismen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 149). Monoklin (?). — $2C_6H_7N + 2HBr + PdBr_2$. Braunschwarze Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 158). — $2C_6H_7N + 2HCl + OsCl_4$. Pleochroitische (gelb und orange) Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 338). Monoklin. — $2C_6H_7N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelbraune Krystalle (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 331). — $2C_6H_7N + 2HCl + IrCl_4$. Dunkeibraune oder schwarze Nadeln (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 350). — $2C_6H_7N + 2HBr + PtBr_4$. Dunkelrote Krystalle (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 423). Regulär. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Salz der Maleinsäure $C_6H_7N + C_4H_4O_4$. B. Aus β -Picolin und Maleinsäure in absol. Äther (LUTZ, *J.* **47**, 1555; C. **1916** II, 216). Krystalle. Schmilzt unterhalb 80° und geht dabei in das inaktive Betain des N-[α,β -Dicarboxy-äthyl]- β -picoliniumhydroxyds über.

Betain des N-[α,β -Dicarboxy-äthyl]- β -picoliniumhydroxyds, „Anhydro- β -picolinbernsteinsäure“ $C_{10}H_{11}O_4N = [CH_2 \cdot C_6H_4N^+ \cdot CH(CO \cdot O^-) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O^-]H$.
a) Rechtsdrehende Form. B. Aus 10 g l-Brombernsteinsäure und 14 g β -Picolin in 50 cm³ Methanol (LUTZ, *J.* **47**, 1556; C. **1916** II, 216). — Krystalle (aus verdünntem, etwas β -Picolin enthaltendem Alkohol). F: $175-177^\circ$ (Zers.). $[\alpha]_D^{20} + 4,8^\circ$ (0,5n-Salzsäure; c = 2,1).

b) Inaktive Form. B. Durch Erhitzen des maleinsäuren β -Picolins (s. o.) auf $80-90^\circ$ (LUTZ, *J.* **47**, 1556; C. **1916** II, 216). Durch Stehenlassen von Maleinsäure mit 1–3 Mol β -Picolin in Alkohol (L.). Aus dl-Brombernsteinsäure und β -Picolin in Alkohol (L.). — Krystalle (aus verdünntem picolinhaltigem Alkohol). F: $178,5-179,5^\circ$ (Zers.).

3. **4-Methyl-pyridin, γ -Methyl-pyridin, γ -Picolin** C_6H_7N , s. nebenstehende Formel (S. 240). B. Neben anderen Produkten beim Überleiten von Acetylen und Ammoniak über Aluminiumoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd oberhalb 300° (TSCHITSCHIBABIN, *J.* **47**, 707; C. **1916** I, 920). — Gibt bei 1-stündigem Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf $280-300^\circ$ 4-Methyl-2-äthyl-pyridin (ECKERT, LORIA, *M.* **38**, 233).

3. Stammkerne C_7H_9N .

Lutidine. Über Salze aus „käuflchem Lutidin“ vgl. GUTHIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 395; G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 178; G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 331; G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 350; G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 145; G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 424; G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 507.

1. **2.3-Dimethyl-pyridin, α,β -Dimethyl-pyridin, α,β -Lutidin** C_8H_9N , s. nebenstehende Formel (S. 243). B. Aus dem Hydrochlorid des 2.3-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridins durch Destillation mit Zinkstaub (LEPP, WIDMANN, *A.* **409**, 140). — Pyridinartig riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle. — $C_8H_9N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: $162-164^{(1)}$. — $C_8H_9N + HCl + 5HgCl_2$. Prismen (aus Wasser). F: $191-193^\circ$. — $2C_8H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: $195^{(1)}$. — Pikrat $C_8H_9N + C_6H_5O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: $183-184^\circ$. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

2. **2.4-Dimethyl-pyridin, α,γ -Dimethyl-pyridin, α,γ -Lutidin** C_8H_9N , s. nebenstehende Formel (S. 244). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **97**, 703. — α,γ -Lutidin gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Platin in Essigsäure α,γ -Lupetidin (S. 29) (SKITA, BRUNNER, *B.* **49**, 1601). Bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf $200-220^\circ$ entsteht 5-Methyl-1.3-diacetyl-indolizin (Methylpicolid; Syst. No. 3222) (SCHOLTZ, *B.* **45**, 746; *Ar.* **251**, 673; vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEFANOW, *B.* **63** [1929], 1072). Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 275.
Um Salze des α,γ -Lutidins handelt es sich vielleicht bei den aus „käuflchem Lutidin“ hergestellten Salzen, s. o.

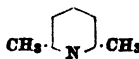
Betain des N-[α,β -Dicarboxy-äthyl]- α,γ -lutidiniumhydroxyds, „Anhydro-lutidinbernsteinsäure“ $C_{11}H_{13}O_4N = [(CH_3)_2C_6H_3N^+ \cdot CH(CO \cdot O^-) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O^-]H$.

¹⁾ Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

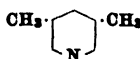
a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus 10 g l-Brombernsteinsäure und 16 g α,γ -Lutidin¹⁾ in 50 cm³ Alkohol (LUTZ, *JK.* 47, 1557; *C.* 1916 II, 216). — Krystalle (aus verd. lutidinhaltigem Alkohol). *F.*: 168—170° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +3,8° (0,08n-Salzsäure; *c* = 2,5).

b) Inaktive Form. *B.* Durch Stehenlassen von Maleinsäure und α,γ -Lutidin¹⁾ in Methanol oder Alkohol (LUTZ, *JK.* 47, 1557; *C.* 1916 II, 216). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 172° (Zers.).

3. **2,6-Dimethyl-pyridin, α,α' -Dimethyl-pyridin, α,α' -Lutidin** C_8H_9N , s. nebenstehende Formel (*S.* 244). *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2,6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3,4) durch Destillation mit gelöschem Kalk (MUMM, HÜNEKE, *B.* 50, 1578). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Casein mit Methylal und Salzsäure (*D.* 1,19) auf dem Wasserbad und nachfolgenden Destillieren des Reaktionsgemischs mit gebranntem Kalk (PIOTET, CHOU, *B.* 49, 378; *C.* r. 162, 128). — Ultraviolett Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* 97, 702. — α,α' -Lutidin liefert bei 22-stdg. Erhitzen mit Natriumamid und Toluol 4-Amino-2,6-dimethyl-pyridin und andere Produkte (TSCHITSCHIBABIN, *JK.* 47, 836; *C.* 1916 I, 1032). Einw. von Acetylchlorid auf α,α' -Lutidin in äther. Lösung: DEHN, *Am. Soc.* 34, 1409. — $C_8H_9N + HCl + AuCl_3$. *F.*: 124° (Pl., CH.). — $C_8H_9N + HCl + HgCl_2$. *F.*: 191,5° (HESS, WISSING, *B.* 48, 1908), 188° (Pl., CH.). — Verbindung mit Tetrabromkohlenstoff. Vgl. hierüber DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* 33, 1596. — Pikrat. *F.*: 168° (Pl., CH.).



4. **3,5-Dimethyl-pyridin, β,β' -Dimethyl-pyridin, β,β' -Lutidin** C_8H_9N , s. nebenstehende Formel (*S.* 246). *Kp.*₇₆₀: 172—172,5° (ECKERT, LORIA, *M.* 38, 239). — Chlorostannat. *F.*: 205°. — $2C_8H_9N + 2HCl + PtCl_4$. Würfel (aus verd. Salzsäure). *F.*: 250° (Zers.). — Pikrat $C_8H_9N + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Essigester). *F.*: 235—236°.

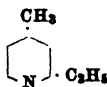


5. **2-Allyl-pyrrol, α -Allyl-pyrrol** $C_7H_9N = \begin{matrix} HC & - & CH \\ | & & | \\ HC & - & NH & - & C & - & CH_2 & - & CH & - & CH_2 \end{matrix}$. *B.* Neben 2,5-Diallyl-pyrrol beim Behandeln von Pyrrolmagnesiumbromid (*S.* 38) mit Allylbromid in Äther (HESS, *B.* 46, 3127). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. *Kp.*₃₄: 82—83°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. *D*₄²⁰: 0,9376. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol, löslich in heißem Wasser. — Färbt sich an der Luft sehr schnell gelb und geht bald in eine rote amorphe Masse über. Gibt mit Pyrrolmagnesiumbromid und Kohlendioxyd in Äther 5-Allyl-pyrrol-carbonsäure-(2).

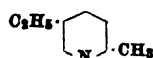
6. **Base C_7H_9N aus Casein und Formaldehyd.** Vgl. hierüber PIOTET, CHOU, *B.* 49, 378; *C.* r. 162, 128.

4. Stammkerne $C_8H_{11}N$.

1. **4-Methyl-2-äthyl-pyridin, γ -Methyl- α -äthyl-pyridin** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von γ -Picolin und Äthyljodid im Rohr auf 280—300° (ECKERT, LORIA, *M.* 38, 233; vgl. dazu TSCHITSCHIBABIN, *JK.* 54 [1924], 610; TSCH., MOSCHKIN, *J. pr.* [2] 107 [1924], 120). — *Kp.*₇₆₀: 173° bis 175° (E., L.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Lutidinsäure (E., L.). — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Nadeln (aus Wasser). *F.*: 94—96° (E., L.). — Chloroplatinat. Krystalle (aus verd. Salzsäure). *F.*: 239° (E., L.). — Pikrat. Nadeln (aus Wasser). *F.*: 115—116° (E., L.).



2. **2-Methyl-5-äthyl-pyridin, α -Methyl- β' -äthyl-pyridin, Aldehydkollidin** $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 248). *B.* Neben anderen Produkten beim Überleiten von Acetylen und Ammoniak über Aluminiumoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd oberhalb 300° (TSCHITSCHIBABIN, *JK.* 47, 707; *C.* 1916 I, 920; TSCH., MOSCHKIN, *JK.* 54 [1924], 620; *J. pr.* [2] 107 [1924], 117). Als Hauptprodukt beim Erhitzen von Paraldehyd mit Acetamid im Rohr auf 280° (PIOTET, STEHELIN, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] 41, 473; *C.* r. 162, 877). — Die nachstehenden Salze wurden aus ungereinigtem Aldehydkollidin hergestellt: $C_8H_{11}N + HBr + AuBr_3$. Bläulichrote Krystalle (GUTHRIE, HUBER, *Z. anorg. Ch.* 85, 396). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PbCl_4$. Gelbe Prismen (G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] 90, 507). Rhombisch. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* 86, 179). Tetragonal (WEINZIERL). — $2C_8H_{11}N + 2HBr + TeBr_4$. Hellrote Pyramiden (G., FL., *Z. anorg. Ch.* 86, 192). Rhombisch (WEINZIERL). — $2C_8H_{11}N + PdCl_2$. Gelbes Krystallpulver (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* 85, 163).

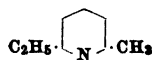


¹⁾ Das α,γ -Lutidin war ein käufliches, geringe Mengen α,β' -Lutidin enthaltendes Präparat.

— $2C_6H_{11}N + 2HCl + PdCl_2$. Pleochroitische (braun und gelb) Tafeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 145). Monoklin (?). — $2C_6H_{11}N + PdBr_2$. Dunkelgoldgelbe Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 166). — $C_6H_{11}N + HBr + PdBr_2$. Dunkelbraune Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 175). — $2C_6H_{11}N + PdI_2$. Braungelbe Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 167). — $2C_6H_{11}N + 2HCl + PdCl_2$. Rote Nadeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 149). — $2C_6H_{11}N + 2HBr + PdBr_2$. Dunkle Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 158). — $2C_6H_{11}N + 2HCl + OsCl_4$. Braune Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 338). Monoklin. — $2C_6H_{11}N + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Tafeln und Nadeln (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 331). Triklin. — $2C_6H_{11}N + 2HCl + IrCl_4$. Schwarze Krystalle (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 351). — $2C_6H_{11}N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Krystalle (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 424).

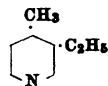
3. 2-Methyl-6-äthyl-pyridin, α -Methyl- α' -äthyl-pyridin

$C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 249). B. (Neben 2-Methyl-4-äthyl-pyridin ... LADENBURG, A. **247**, 46; ECKERT, LORIA, M. **38**, 228). — Kp_{747} : 160° . — Chlorostannat. Krystalle. F: $206-207^\circ$. — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: $188-190^\circ$ (Zers.).



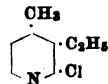
4. 4-Methyl-3-äthyl-pyridin, γ -Methyl- β -äthyl-pyridin,

β -Kollidin $C_8H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 250). B. Bei 24-stdg. Erhitzen von 2-Chlor-4-methyl-3-äthyl-pyridin oder 2,6-Dichlor-4-methyl-3-äthyl-pyridin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor (RUZICKA, FORNASIR, *Helv.* **2**, 348). — Kp_{11} : $76-77^\circ$. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 147° bis 148° .



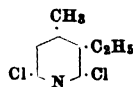
2-Chlor-4-methyl-3-äthyl-pyridin $C_8H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel.

B. Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 2,6-Dichlor-4-methyl-3-äthyl-pyridin mit der 5-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Rohr auf $170-180^\circ$ (RUZICKA, FORNASIR, *Helv.* **2**, 347). — Nach Pyridin riechendes Öl. Kp_{11} : 110° . — Pikrat. F: ca. 110° . Schwer löslich in kaltem Alkohol.



2,6-Dichlor-4-methyl-3-äthyl-pyridin $C_8H_8NCl_2$, s. nebenstehende

Formel. B. Bei 4-stdg. Erhitzen von 2,6-Dioxy-4-methyl-3-äthyl-pyridin mit 2 Gewichtsteilen Phosphoroxychlorid auf $200-210^\circ$ (RUZICKA, FORNASIR, *Helv.* **2**, 346). — Stechend riechendes Öl. Kp_{11} : 140° . — Bei 3—4-stdg. Erhitzen mit der 5-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf $170-180^\circ$ im Rohr entsteht 2-Chlor-4-methyl-3-äthyl-pyridin neben etwas β -Kollidin; bei 24-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht β -Kollidin als Hauptprodukt. — Ruft auf der Haut Entzündung hervor.



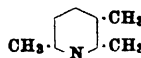
5. 2,3,4-Trimethyl-pyridin, α,β,γ -Trimethyl-pyridin¹⁾ $C_9H_{11}N$,

s. nebenstehende Formel (S. 250). V. und B. Entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlenteeröl (ECKERT, LORIA, M. **38**, 228, 243). — Kp_{775} : $182-183^\circ$. Flüchtigt mit Wasserdampf. Schwer löslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-tricarbonsäure-(2,3,4). — $C_9H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 144° . — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: $211-212^\circ$. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 179° . Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Wasser.



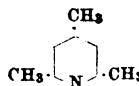
6. 2,3,6-Trimethyl-pyridin, α,β,α' -Trimethyl-pyridin $C_9H_{11}N$,

s. nebenstehende Formel. V. und B. Entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlenteeröl (ECKERT, LORIA, M. **38**, 228, 240). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{734} : $173-174^\circ$. Leichter löslich in kaltem als in heißem Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-tricarbonsäure-(2,3,6). — Chloraurat. Nadeln (aus Wasser). F: 106° . — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Krystalle. Wird bei 210° schwarz; F: $205-252^\circ$ (Zers.). — Pikrat $C_9H_{11}N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: $143-144^\circ$.



7. 2,4,6-Trimethyl-pyridin, α,γ,α' -Trimethyl-pyridin, symm.

Kollidin $C_9H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 250). B. In einer Ausbeute von 2—3% durch Erhitzen eines Gemisches von 2 Mol Aceton und 1 Mol Acetamid im Rohr auf 250° (PROTET, STEHELIN, C. r. **162**, 876; C. **1916** II, 492). Aus 2,4,6-Trimethyl-pyroxoniumperchlorat beim Behandeln mit Ammoniak (BAEYER, PICCARD, A. **384**, 217). Beim Destillieren von 2,6-Dimethyl-4-jodmethyl-pyridin-dicarbon-säure-(3,5)-diäthylester mit Kaliumhydroxyd (BENARY, B. **44**, 493). Durch trockne Destillation des Kaliumsalzes der 2,6-Dimethyl-4-propenyl-pyridin-dicarbon-säure-(3,5) mit gelöschtem Kalk (GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, PAWLOWSKAJA, *Ж.* **45**, 943; C. **1913** II, 2107). —



¹⁾ Vgl. *Hptw.* Bd. XX, S. 250 Anm.

Kp: 171° (ECKERT, LORIA, *M.* 38, 237), 170,5—171,5° (Gr.-Tr., P.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PUEVIS, *Soc.* 97, 704. Einfluß von symm. Kollidin auf die optische Drehung und auf die Löslichkeit von d-Camphocarbonsäure in m-Xylol und auf die Geschwindigkeit der Kohlendioxyd-Abspaltung von d-Camphocarbonsäure in 2-Nitro-toluol, m-Xylol und Acetophenon: BREDIG, *Z. El. Ch.* 24, 293. — Liefert beim Hydrieren mit Wasserstoff und kolloidalem Platin in essigsaurer Lösung 2.4.6-Trimethyl-piperidin (SKITA, BRUNNER, *B.* 49, 1601; SK., Priv.-Mitt.). Gibt mit Benzophenon bei längerer Belichtung die Verbindung $C_{21}H_{31}ON$ (s. u.) (PATERNO, *G.* 44 I, 251). — $C_8H_{11}N + HClO_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 243° bis 244° (BAEYER, PICCARD), 233° (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] 96, 57). Leicht löslich in heißem Wasser (B., Pr.; v. W., W.). — $C_8H_{11}N + HCl + AuCl_3$. F: 112° (PICTET, STEHELIN), 111—112° (Gr.-Tr., PA.). — Verbindung mit Quecksilberchlorid. F: 155—155,5° (Gr.-Tr., PA.). — Verbindung mit Zinntetrachlorid. F: 273° (ECKERT, LORIA). — $2C_8H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 220° (Gr.-Tr., PA.). — Pikrat $C_8H_{11}N + C_6H_5O_7N_3$. F: 155° bis 156,5° (BAEYER, PICCARD), 155° (PICTET, STEHELIN). — Salz der Maleinsäure (aus käuflichem symm. Kollidin) $C_8H_{11}N + C_4H_4O_4$. F: 103—104° (LUTZ, *Ж.* 47, 1559; *C.* 1916 II, 216).

Verbindung $C_{21}H_{31}ON$. B. Bei langdauernder Belichtung eines Gemisches aus symm. Kollidin und Benzophenon (PATERNO, *G.* 44 I, 251). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205—207°. — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure zuerst rötlichgelb, dann grün; mit Salpetersäure entsteht eine gelbe Färbung, die auf Zusatz von konz. Schwefelsäure erst grün, dann blutrot wird. — $2C_{21}H_{31}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rötlicher Niederschlag.

Hydroxymethylat, 1.2.4.6-Tetramethyl-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{15}ON = (CH_3)_4C_5H_4N(CH_2OH)^+$. B. Man erwärmt 2.4.6-Trimethyl-pyridin mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad und behandelt das entstandene Jodmethylat mit Überchlorsäure (BAEYER, PICCARD, *A.* 384, 218). Aus 2.4.6-Trimethyl-pyroxoniumperchlorat beim Behandeln mit Methylamin-Lösung (B., P.). Prismen (aus Wasser). F: 206—207°.

1-p-Tolyl-2.4.6-trimethyl-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{19}ON = (CH_3)_4C_5H_4N(C_6H_4CH_3)^+$. B. Aus 2.4.6-Trimethyl-pyroxonium-perchlorat und p-Toluidin in siedendem Alkohol (BAEYER, PICCARD, *A.* 384, 219). Blättchen. F: 141° bis 142°. — Pikrat. Krystalle. Sehr schwer löslich.

Betain des N-[α,β -Dicarboxy-äthyl]-2.4.6-trimethyl-pyridiniumhydroxyds, „Anhydrokollidinbernsteinsäure“ $C_{12}H_{18}O_4N = [(CH_3)_4C_5H_4N^+ \cdot CH(CO \cdot O^-) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O^-]H$. a) Rechtsdrehende Form. B. Aus l-Brombernsteinsäure und symm. Kollidin¹⁾ in Alkohol (LUTZ, *Ж.* 47, 1560; *C.* 1916 II, 216). — Krystalle. F: 168—169° (Zers.). $[\alpha]_D^{20} + 4,2^\circ$ (0,08n-Salzsäure; c = 1,2).

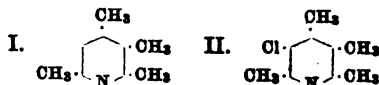
b) Inaktive Form. B. Aus Maleinsäure und symm. Kollidin¹⁾ in Alkohol (LUTZ, *Ж.* 47, 1559; *C.* 1916 II, 216). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 172—173°.

5. Stammkerne $C_8H_{13}N$.

1. 3-Butyl-pyridin, β -Butyl-pyridin $C_9H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. B. Entsteht neben 3-[δ -Methylamino-butyl]-pyridin beim Erhitzen von 3-[δ -Methylamino- α -butenyl]-pyridin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Rohr erst auf 180° und dann auf 250—260° (MAASS, ZABLINSKI, *B.* 47, 1168, 1171). — Angenehm riechendes Öl. Kp: 205—208°. D_4^{20} : 0,9797. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-Butyl-piperidin. — $C_9H_{13}N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 126°. Stark hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. — $C_9H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 95°. Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — $2C_9H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 187—188° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{13}N + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 89—90°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

2. 2.3.4.6-Tetramethyl-pyridin, $\alpha,\beta,\gamma,\alpha'$ -Tetramethyl-pyridin $C_8H_{13}N$, Formel I.

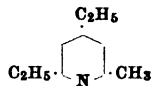
5-Chlor-2.3.4.6-tetramethyl-pyridin $C_8H_{12}NCl$, Formel II. B. Beim Erhitzen von 2.3.4.5-Tetramethyl-2(oder 3)-dichlormethyl-pyrrolenin (S. 52) mit verd. Alkohol im Rohr auf 120°



¹⁾ Das symm. Kollidin war ein käufliches, ungereinigtes Präparat.

bis 160° (PLANCHE, ZAMBONINI, R. A. L. [5] 22 II, 715). — Riecht nach Chinolin. — Pikrat $C_8H_{12}NCl + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 152°.

6. 2-Methyl-4,6-diäthyl-pyridin, α -Methyl- γ,α' -diäthyl-pyridin $C_{10}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen von α -Picolin mit Äthyljodid im Rohr auf 280–300° (ECKERT,



LORIA, M. 38, 228, 231). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Kp: 200–210°. Unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-tricarbon-säure-(2.4.6). — Chlorostannat. Krystalle. F: 222–223°. — Chloroplatinat. Rotgelbe Krystalle. F: 209°. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 82°.

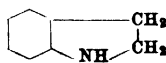
E. Stammkerne $C_nH_{2n-7}N$.

1. Stammkerne C_8H_9N .

1. **2-[α,γ -Butadienyl]-pyrrol** $C_8H_9N = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \\ HC-NH \cdot C-CH:CH:CH:CH_2 \end{array}$. B. Bei der Reduktion von Indolizin (S. 120) mit Natrium und Alkohol (SCHOLTZ, B. 45, 745). — Aromatisch riechendes Öl. Kp₇₄₄: 198–199°. D₄²⁰: 1,0211. Fluoresciert schwach blau. Unlöslich in Säuren. — Bräunt sich allmählich an der Luft. Gibt beim Erwärmen mit Salzsäure ein festes, rotes Produkt. — Gibt mit Pikrinsäure in Alkohol eine rote Färbung. — $C_8H_9N + 2HgCl_2$. Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 90°.

2. **C-Phenyl-äthylennitmin, Styrolimin** $C_8H_9N = H_2C \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{array} CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von β -Chlor- α -phenyl-äthylamin (GABRIEL, COLMAN, B. 47, 1869) oder von β -Chlor- β -phenyl-äthylamin (WOLFFHEIM, B. 47, 1450) mit Wasser auf 50–70°. — Öl. Riecht nach Benzylamin. Ist mit Wasserdampf flüchtig (W.; G., C.). Löslich in Wasser (W.; G., C.). — Zieht an der Luft Kohlendioxyd an und zersetzt sich allmählich (W.). Gibt beim Eindampfen mit Salzsäure β -Chlor- β -phenyl-äthylamin, mit Bromwasserstoffsäure β -Brom- β -phenyl-äthylamin (W.). Bei Einw. von Salpetersäure bezw. schwefliger Säure erhält man salpetersaures bezw. schwefligsaures β -Oxy- β -phenyl-äthylamin (W.). — Pikrat $C_8H_9N + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln. F: ca. 118–119° (W.).

3. **2,3-Dihydro-indol, Indolin** C_8H_9N , s. nebenstehende Formel (S. 257). B. Neben Oktahydroindol beim Hydrieren von Indol mit 1 Mol Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (WILLSTÄTTER, JAQUET, B. 51, 779). Beim Kochen von N-Cyan-indolin (s. S. 90) mit 20%-iger Salzsäure (v. BRAUN, B. 51, 98). — Kp₁₂: 100–101° (W., J.). D₄²⁰: 1,069; n_D²⁰: 1,5923 (v. B., B. 45, 1285). Schwer löslich in Wasser (v. B., SOBECKI, B. 44, 2160). — Liefert bei längerem Erhitzen mit Trimethylenchlorobromid Lilolidin (S. 131) (v. B., HEIDER, WYCZATKOWSKA, B. 51, 1219). — $C_8H_9N + HCl$. F: 219° (v. B., B. 45, 1285). — Pikrat $C_8H_9N + C_6H_5O_7N_3$. F: 174° (v. B., S.).



N-Methyl-indolin $C_9H_{11}N = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \\ | \\ N(CH_3) \end{array} CH_2$ (S. 257). B. Beim Behandeln von Methyl-[β -brom-äthyl]-anilin in Petroläther-Lösung mit Aluminiumchlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, B. 50, 1643). Neben N,N-Dimethyl-2-äthyl-anilin und Dimethyl- β -phenäthyl-amin bei der Reduktion von N,N-Dimethyl-indoliniumchlorid mit Natriumamalgam in heißem Wasser (v. B., NEUMANN, B. 49, 1285). — Gibt bei Einw. von Bromcyan N-Cyan-indolin, N,N-Dimethyl-indoliniumbromid und eine Verbindung, die beim Behandeln mit Dimethylamin Methyl-[2-(β -dimethylamino-äthyl)-phenyl]-cyanamid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 48) liefert (v. B., B. 51, 97).

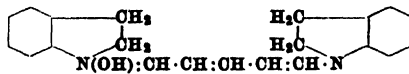
N,N-Dimethyl-indoliniumhydroxyd $C_{10}H_{15}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \\ | \\ N(CH_3)_2(OH) \end{array} CH_2$. B. Das Jodid entsteht beim Behandeln von N-Methyl-indolin mit Methyljodid (v. BRAUN, NEUMANN, B. 49, 1285). Das Bromid entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von Bromcyan auf N-Methyl-indolin (v. B., B. 51, 97). — Das Chlorid liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in heißer wäßriger Lösung N-Methyl-indolin, N,N-Dimethyl-2-äthyl-anilin und Dimethyl- β -phenäthylamin (v. B., N.). — Bromid $C_{10}H_{14}N \cdot Br$. F: 195–197° (Zers.)

(v. B.). Schwer löslich in Alkohol. — Jodid $C_{10}H_{11}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 195° bis 196° (v. B., N.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (v. B., N.).

N-Benzoyl-indolin $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CO \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} CH_2$ (S. 257). Krystalle (aus Alkohol). F: 118° (v. BRAUN, SOBECKI, B. 44, 2160). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphor-pentachlorid auf 135—140° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eiswasser 2-Benzamino-1-[β -chlor-äthyl]-benzol.

Indolin-N-carbonsäurenitril, N-Cyan-indolin $C_8H_7N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CN) \end{smallmatrix} CH_2$. B. Bei Einw. von Bromcyan auf N-Methyl-indolin in Äther (v. BRAUN, B. 51, 97). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{23} : 164—168°. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Indolin.

N-{ ϵ -[Indolinyl-(1)]- β,δ -pentadienyliden}-indoliniumhydroxyd $C_{21}H_{23}ON_2$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid. B. Beim Kochen von Dihydroindol mit N-[2,4-Dinitro-phenyl]-pyridinium-chlorid in Alkohol (KÖNIG, BECKER, J. pr. [2] 85, 377). Rotes Pulver. F: 195°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., J. pr. [2] 85, 357. Färbt tannierte Baumwolle rot (K., B., J. pr. [2] 85, 377).



N-Benzolsulfonyl-indolin $C_{16}H_{13}O_2NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(SO_2 \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} CH_2$. B. Aus Indolin und Benzolsulfochlorid in verd. Natronlauge (v. BRAUN, SOBECKI, B. 44, 2160). — Nadeln oder Tafeln. F: 131° (WILSTATTE, JAQUET, B. 51, 779), 133° (v. B., S.). Schwer löslich in Alkohol (v. B., S.).

4. **o-Xylylenimin, 1,3-Dihydro-isoindol, Isoindolin** $C_8H_7N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} NH$ (S. 258). B. Aus Isoindolin-N-carbonsäureamid durch längeres Kochen mit Schwefelsäure oder besser durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160—170° (v. BRAUN, B. 43, 1358). Durch Reduktion des Anhydrids der Benzaldoxim-carbonsäure-(2) $C_8H_4 \begin{smallmatrix} CH:N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \cdot O \end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4279) mit Zinkstaub und Eisessig unterhalb 50° (ROSE, SCOTT, Am. Soc. 39, 276).

N-Methyl-isoindolin $C_9H_{11}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} N \cdot CH_3$ (S. 258). B. Beim Behandeln von o-Xylylenbromid mit Methylamin in Benzol + Chloroform (v. BRAUN, KÖHLER, B. 51, 103; vgl. v. B., B. 43, 1359). — Hygroskopisches Öl; Kp_{13} : 81—82°; unlöslich in Äther (v. B., K.). Krystalle mit $3H_2O$; F: 45—46°; schwer löslich in Wasser und Äther (v. B., K.). Beim Behandeln des Trihydrats mit konz. Alkalien erhält man die wasserfreie Verbindung (v. B., K.). — Einw. von Bromcyan: v. B. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 126° (v. B., K.).

N,N-Dimethyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{10}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} N(CH_3)_2 \cdot OH$ (S. 258). B. Das Bromid entsteht beim Behandeln von o-Xylylenbromid mit Dimethylamin in Benzol-Lösung (v. BRAUN, KÖHLER, B. 51, 105). Das Chlorid erhält man beim Erwärmen von Dimethyl-[2-oxymethyl-benzyl]-amin mit rauchender Salzsäure auf 70° und kurzen Erhitzen des Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad (v. B., K., B. 51, 106). — Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck neben N-Methyl-isoindolin Dimethyl-[2-oxymethyl-benzyl]-amin. — Chlorid $C_{10}H_{14}N \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 198—200°. Löslich in Wasser. — Bromid $C_{10}H_{14}N \cdot Br$. F: 238—240°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol.

N-Äthyl-isoindolin $C_{10}H_{13}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} N \cdot C_2H_5$ (S. 258). Einw. von Bromcyan: v. BRAUN, B. 43, 1359.

N-Methyl-N-äthyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} N(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$ (S. 258). B. Das Jodid entsteht aus N-Methyl-isoindolin und Äthyljodid (v. BRAUN, KÖHLER, B. 51, 104). — Die freie Base liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck N-Methyl-isoindolin und Methyl-äthyl-[2-oxymethyl-benzyl]-amin.

N-Propyl-isoindolin $C_{11}H_{15}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} N \cdot C_3H_7$. B. Beim Erhitzen von N,N-Dipropyl-isoindoliniumbromid mit Ammoniak auf 200° (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2318). — Kp : 230—240°. — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbes Krystallpulver (aus Wasser). F: 192°.

N - Methyl - N - propyl - isoindoliniumhydroxyd $C_{11}H_{15}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{15}N \cdot I$. *B.* Aus N-Propyl-isoindolin und Methyljodid (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* 43, 2318). Krystalle (aus Alkohol + Äther). *F*: 150°.

N.N-Dipropyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{14}H_{23}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot OH$. — Bromid $C_{14}H_{23}N \cdot Br$. *B.* Aus o-Xylylenbromid und Dipropylamin in Chloroform (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* 43, 2318). Tafeln (aus Aceton). *F*: 107°. Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° N-Propyl-isoindolin.

N-tert.-Butyl-isoindolin $C_{11}H_{17}N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von o-Xylylenbromid mit tert.-Butylamin und alkoh. Kalilauge (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* 43, 2310). — Blättchen. *F*: 42°. *Kp*₁₃: 125—130°. Leicht löslich in Alkohol.

N - Methyl - N - tert. - butyl - isoindoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(CH_3)[C(CH_3)_3] \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{21}N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von N-tert.-Butyl-isoindolin mit Methyljodid und Methanol auf 100° (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* 43, 2310). Krystalle (aus Alkohol). *F*: 221°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Isoamyl-isoindolin $C_{13}H_{19}N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_4H_9$. *B.* Beim Kochen von o-Xylylenbromid mit Isoamylamin in alkoh. Lösung (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] 15, 174). — *Kp*₇₆₄: 262—263°; *Kp*₁₄: 144—146°. *D*^o: 0,9603. — Ist gegen heißes Essigsäureanhydrid sehr beständig.

N.N-Diisomyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{15}H_{21}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(C_4H_9)_2 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus o-Xylylenbromid und Diisomylamin in Alkohol (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* 43, 2317). — Beim Erhitzen des Bromids mit Ammoniak auf 200° erhält man N.N'-Diisomyl-o-xylylendiamin. — Bromid. Hygroskopische Krystallmasse. — Jodid $C_{15}H_{21}N \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). *F*: 139°.

N-Allyl-isoindolin $C_{11}H_{13}N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. *B.* Aus o-Xylylenbromid und Allylamin in Chloroform + Alkohol (v. BRAUN, *B.* 43, 1357). — *Kp*₁₇: 125° (geringe Zersetzung). — Färbt sich beim Aufbewahren gelbrot. Gibt beim Behandeln mit Bromcyan Allylbromid, N-Allyl-isoindolin-hydrobromid und N-Cyan-isoindolin.

N-Methyl-N-allyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(CH_3)(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{17}N \cdot I$. *B.* Aus N-Allyl-isoindolin und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* 43, 1357). *F*: 131°.

N-δ-Pentenyl-isoindolin (?) $C_{13}H_{17}N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 (?)$. *B.* Bei der Destillation von N.N-Pentamethylen-isoindoliniumhydroxyd unter gewöhnlichem Druck (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* 43, 2315; vgl. v. BRAUN, *B.* 49, 2638). — *Kp*₁₃: 140—150° (SCH., W.). — Entfärbt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung in der Kälte.

N-Phenyl-isoindolin $C_{14}H_{13}N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_5$ (*S.* 259). Gibt beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung auf 125° 4,4'-Di-[isoindolinyli-(2)]-diphenylmethan (*S.* 93) (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* 43, 2312). Liefert mit Benzaldehyd bei Gegenwart von rauchender Salzsäure in der Kälte 4,4'-Di-[isoindolinyli-(2)]-triphenylmethan (*S.* 94); reagiert analog mit anderen aromatischen Aldehyden.

N - Methyl - N - phenyl - isoindoliniumhydroxyd $C_{15}H_{17}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{17}N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-isoindolin mit Methyljodid und Methanol auf 100° (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* 43, 2312). Blättchen (aus Alkohol + Äther). *F*: 177°. Beim Behandeln mit Silberoxyd in Alkohol und Eindampfen der alkal. Reaktions-Lösung bildet sich N-Phenyl-isoindolin zurück.

N-Benzyl-isoindolin $C_{14}H_{15}N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (*S.* 259). *Kp*₁₃: 185° bis 186° (v. BRAUN, *B.* 43, 1356). — Liefert bei Einw. von Bromcyan N.N-Dibenzyl-isoindoliniumbromid und geringere Mengen N-Cyan-isoindolin und Benzylbromid.

N.N-Dibenzyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{22}H_{23}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$. — Bromid $C_{22}H_{23}N \cdot Br$. *B.* Aus o-Xylylenbromid und Dibenzylamin in Chloroform

(SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* 43, 2316). Als Hauptprodukt bei der Einw. von Bromcyan auf *N*-Benzyl-isoindolin (v. BRAUN, *B.* 43, 1356). Krystalle (aus Alkohol), Blättchen (aus Wasser). *F*: 188° (SCH., W.), 220° (v. B.). Wird aus der wäßr. Lösung durch Kalilauge unverändert ausgefällt (v. B.). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° *N,N'*-Dibenzyl-o-xylylendiamin (SCH., W.).

***N*-[2-Vinyl-benzyl]-isoindolin** $C_{17}H_{17}N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH_2$. *B.*

Bei der Destillation von *N,N*-o-Xylylen-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd (S. 100) unter 20 mm Druck (v. BRAUN, *B.* 49, 2636). — *F*: 41°. Kp_{18} : 217—218° (geringe Zersetzung). — Hydrochlorid. *F*: 177°. Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). *F*: 121°.

***N*-Methyl-*N*-[2-vinyl-benzyl]-isoindoliniumhydroxyd** $C_{18}H_{21}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$. — Jodid $C_{18}H_{20}N \cdot I$. *B.* Aus *N*-[2-Vinyl-benzyl]-isoindolin und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* 49, 2637). *F*: 175°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

***N*-[β-Vinyloxy-äthyl]-isoindolin** $C_{13}H_{15}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH:CH_2$.

B. Bei der Destillation von *N,N*-o-Xylylen-morpholiniumhydroxyd $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(OH) \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle O$ (Syst. No. 4190) unter vermindertem Druck (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* 51, 264). — Kp_{18} : 176—180°. — Entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung sofort. — Pikrat $C_{13}H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). *F*: 105°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

***N*-Methyl-*N*-[β-vinyloxy-äthyl]-isoindoliniumhydroxyd** $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH:CH_2$. — Jodid $C_{14}H_{18}ON \cdot I$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Methyljodid (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* 51, 264). Krystalle (aus Alkohol). *F*: 129°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

***N,N*-Tetramethylen-isoindoliniumhydroxyd, *N,N*-o-Xylylen-pyrrolidiniumhydroxyd** $C_{11}H_{17}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(OH) \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle$. — Bromid $C_{11}H_{16}N \cdot Br$. *B.* Aus o-Xylylenbromid und Pyrrolidin (v. BRAUN, *B.* 49, 2640). Hygroskopische Krystalle. *F*: 165—166°. Leicht löslich in Alkohol.

***N,N*-Pentamethylen-isoindoliniumhydroxyd, *N,N*-o-Xylylen-piperidiniumhydroxyd** $C_{13}H_{19}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(OH) \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle CH_2$ (S. 260). *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von *N*-[2-Oxymethyl-benzyl]-piperidin (S. 11) mit rauchender Salzsäure, Umsetzen mit Alkalilauge in der Kälte und Erwärmen des öligen Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* 49, 2639). — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck *N*-[2-Oxymethyl-benzyl]-piperidin und andere Produkte (v. BRAUN, *B.* 49, 2638); bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erhielten SCHOLTZ, WOLFRUM (*B.* 43, 2315) *N*-δ-Pentenyl-isoindolin(?) (vgl. dazu v. B., *B.* 49, 2638). Das Bromid liefert beim Erhitzen mit Methylamin in wäßr. Lösung auf 200° ω-Methylamino-ω'-piperidino-o-xylol (S. 20) (SCH., W.; vgl. v. BR., ZOBERL, *A.* 445 [1925], 247). Beim Erhitzen des Bromids mit Tetrahydrochinolin und Alkohol auf 200° erhält man eine ölige Verbindung $C_{22}H_{29}N_2$ (S. 95); mit 2-Methyl-indolin entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{29}N_2$ vom Schmelzpunkt 87° (S. 102) (SCH., *B.* 47, 2167, 2168). — Chlorid $C_{13}H_{18}N \cdot Cl$. Hygroskopisch. *F*: 252° (v. B., *B.* 49, 2640). Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{13}H_{18}N \cdot Cl + PtCl_4$. *F*: 232° (v. B., *B.* 49, 2640).

***N*-[4-Methoxy-benzyl]-isoindolin, *N*-Anisyl-isoindolin** $C_{16}H_{17}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von o-Xylylenbromid mit Anisylamin in Alkohol (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 9, 823). — Nadeln (aus Äther oder verd. Alkohol). *F*: 83°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther. — Liefert bei längerem Kochen mit Acetanhydrid *N*-Acetyl-isoindolin und Anisylacetat. — Hydrobromid. Blättchen (aus Alkohol). *F*: 234°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte.

***N*-Methyl-*N*-anisyl-isoindoliniumhydroxyd** $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. — Jodid. *B.* Aus *N*-Anisyl-isoindolin und Methyljodid (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 9, 824). *F*: 183°.

N.N.-o-Xylylen-isoindoliniumhydroxyd, Di-o-xylylen-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{17}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N(OH) \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$ (S. 260). Das Bromid gibt beim Erhitzen mit Wasser und Piperidin auf 200° N.N-Pentamethylen-N'.N'-o-xylylen-o-xylylendiamin (s. u.) (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2316).

N-[4-Acetyl-phenyl]-isoindolin $C_{16}H_{15}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von o-Xylylenbromid mit 4-Amino-acetophenon in alkoh. Lösung (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2311). — Blättchen (aus Alkohol, Aceton, Eisessig oder Pyridin). F: 197°.

N-[4-Cinnamoyl-phenyl]-isoindolin $C_{23}H_{19}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von N-[4-Acetyl-phenyl]-isoindolin mit Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2311). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 202°. Schwer löslich in Alkohol.

N-[4-(4-Nitro-cinnamoyl)-phenyl]-isoindolin $C_{23}H_{15}O_3N_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2311). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Pyridin). F: 238°. Fast unlöslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, leicht löslich in Pyridin. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine purpurrote, mit konz. Salzsäure und Salpetersäure eine orange-rote Färbung.

N-[4-Cinnamalacetyl-phenyl]-isoindolin $C_{25}H_{21}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von N-[4-Acetyl-phenyl]-isoindolin mit Zimtaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2311). — Orangefarbene Nadeln (aus Aceton). F: 187°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blutrote Färbung.

N-Acetyl-isoindolin $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CO \cdot CH_3$. B. Neben Anisylacetat bei längerem Kochen von N-Anisyl-isoindolin mit Essigsäureanhydrid (TIFFENEAU, Bl. [4] 9, 824). — Nadeln (aus Petroläther). F: 77°.

Isoindolin-N-carbonsäureamid, N.N.-o-Xylylen-harnstoff $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Kochen von N-Cyan-isoindolin mit 25%iger Schwefelsäure + wenig Alkohol (v. BRAUN, B. 43, 1358). — F: 183°. Sehr schwer löslich in Alkohol in der Kälte. — Gibt bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160—170° Isoindolin.

Isoindolin-N-carbonsäurenitril, N-Cyan-isoindolin, o-Xylylencyanamid $C_9H_8N_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CN$. B. Beim Behandeln von N-Allyl-isoindolin oder (in geringerer Ausbeute) von N-Benzyl-isoindolin mit Bromcyan in Äther (v. BRAUN, B. 43, 1356, 1358). — Krystalle. F: 80—81°. Ist unter vermindertem Druck destillierbar. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

N-[2-Piperidinomethyl-benzyl]-isoindolin, N.N.-Pentamethylen-N'.N'-o-xylylen-o-xylylendiamin $C_{21}H_{25}N_3 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle CH_2$. B. Beim Erhitzen von N.N.-o-Xylylen-isoindoliniumbromid mit Wasser und Piperidin im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2316). — K_{P15} : 240—245°.

4,4'-Di-[isoindolinylnyl-(3)]-diphenylmethan, 4,4'-Bis-o-xylylenamino-diphenylmethan $C_{29}H_{25}N_3 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$. B. Beim Erhitzen von N-Phenyl-isoindolin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 125° (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2312). — Nadeln (aus Pyridin). F: 308—309°. Unlöslich in Alkohol und Aceton. — Gibt bei der Oxydation einen blauen Farbstoff.

4,4'-Di-[isoindolinylnyl-(2)]-2,2'-dimethyl-diphenylmethan, 4,4'-Bis-o-xylylen-amino-2,2'-dimethyl-diphenylmethan $C_{31}H_{29}N_3 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$. B. Beim Erhitzen von N-m-Tolyl-isoindolin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 125° (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2313). — Nadeln (aus Pyridin). F: 255°.

4,4'-Di-[isoindoliny]-(2)-triphenylmethan, 4,4'-Bis-o-xylylenamino-triphenylmethan $C_{35}H_{30}N_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$. B. Aus N-Phenyl-isoindolin und Benzaldehyd in Gegenwart von rauchender Salzsäure in der Kälte (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2313). — Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 265°. Leicht löslich in Anilin und Pyridin, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Wird beim Erwärmen mit Säuren blau, beim Erwärmen mit Alkalien hellgelb.

4-Dimethylamino-4'4''-di-[isoindoliny]-(2)-triphenylmethan, 4-Dimethylamino-4'4''-bis-o-xylylenamino-triphenylmethan $C_{37}H_{36}N_2 = [C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_4]_2 CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. Aus N-Phenyl-isoindolin und p-Dimethylamino-benzaldehyd bei Gegenwart von rauchender Salzsäure in der Kälte (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2313). — Nadeln (aus Pyridin). F: 185°.

α -Phenyl- $\gamma\gamma$ -bis-[4-o-xylylenamino-phenyl]- α -propylen $C_{37}H_{32}N_2 = [C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_4]_2 CH \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$. B. Aus N-Phenyl-isoindolin und Zimtaldehyd in Gegenwart von rauchender Salzsäure in der Kälte (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2313). — Gelbes Krystallpulver (aus Pyridin + Alkohol). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

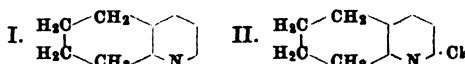
2,4'-Bis-methylmercapto-4-[isoindoliny]-(2)-diphenylamin $C_{21}H_{22}N_2S_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_3(S \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln von 2,4'-Bis-methylmercapto-4-amino-diphenylamin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 208) mit o-Xylylenbromid in Chloroform (ZINCKE, JÖRÖ, B. 44, 625). — Nadeln (aus Aceton). F: 139°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Äther.

N-[4-(4-Dimethylamino-cinnamoyl)-phenyl]-isoindolin $C_{25}H_{24}ON_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. Beim Kochen von N-[4-Acetyl-phenyl]-isoindolin mit p-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2312). — Goldgelbe Blättchen (aus Pyridin). F: 196°. Leicht löslich in Pyridin, sehr schwer in anderen Lösungsmitteln.

N,N'-[Diphenylen-(4,4')]-bis-[1.1.3.3-tetrachlor-isoindolin] $C_{22}H_{16}N_2Cl_4 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ CCl_2 \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ CCl_2 \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$. B. Beim Erhitzen von N,N;N',N'-Diphtalylbenzidin mit Phosphorpentachlorid auf 250° (SIMONYI, B. 47, 2659). — Hellgelbe Krystalle (aus Anilin). F: oberhalb 350°.

2. Stammkerne $C_9H_{11}N$.

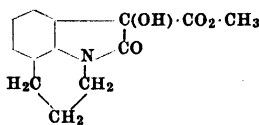
1. **5.6.7.8-Tetrahydro-chinolin**
 $C_9H_{11}N$, Formel I



2-Chlor-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin
 $C_9H_{10}NCl$, Formel II. B. Aus 2-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (Syst. No. 3112) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid (SEN-GUPTA, Soc. 107, 1358). — Mit Wasserdampf flüchtiges Öl.

2. **1.2.3.4-Tetrahydro-chinolin, Tetrahydrochinolin** schlechthin $C_9H_{11}N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ NH \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle$ (S. 262). B. Durch Reduktion von Chinolin mit 4 Atomen Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidem Platin in essigsaurer Lösung (SKITA, MEYER, B. 45, 3594). — Kp_{758} : 249—250° (TSCHELINZEW, TRONOW, JK. 46, 1889; C. 1915 II, 540). D_4^{20} : 1,0588 (TSCH., TB.). Viscosität: MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, Soc. 101, 1013; THOLE, Soc. 105, 2011. n_D^{20} : 1,5989; n_D^{25} : 1,6062 (COTTON, MOUTON, A. ch. [8] 28, 218). Magnetische Doppelbrechung: C., M. Wärmetönung der Auflösung in Benzol: TSCH., TB., JK. 46, 1887; C. 1915 II, 540. Fluorescenz in alkoholischer und alkoholisch-salzsaurer Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, Ph. Ch. 74, 59. Wärmetönung der Salzbildung mit Pikrinsäure in wäßr. Lösung: VANZETTI, GAZZABIN, R. A. L. [5] 24 II, 531; G. 46 I, 150. — Tetrahydrochinolin liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 0° 7-Nitro-tetrahydrochinolin (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, B. 46, 3173). Gibt mit Chinon in siedendem absolutem Alkohol 2.5-Bis-[tetrahydrochinolyl-(1)]-benzochinon-(1.4) (S. 97) (MÖHLAU, REDLICH, B. 44, 3617). Liefert mit Mesoxalsäuredimethyl-

ester in Eisessig bei 60° 1.7-Trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3371) (GUYOT, MARTINET, *C. r.* 156, 1627; M., *A. ch.* [9] 11, 60). Bei Einw. von β -[Furyl-(2)]-acrolein und Bromwasserstoffsäure entsteht N-{ δ -Oxo- η -[tetrahydrochinolyl-(1)]- β - ζ -heptadienyliden}-tetrahydrochinoliniumbromid (S. 97) (KÖNIG, *J. pr.* [2] 88, 216). Gibt mit Pyridin und Bromcyan N-{ ϵ -[Tetrahydrochinolyl-(1)]- β - δ -pentadienyliden}-tetrahydrochinoliniumbromid (S. 97) (K., BECKER, *J. pr.* [2] 85, 381).



$C_9H_{11}N + AsCl_3$. BläBrosa. F: 134° (FRÄNKEL, LÖWY, *B.* 46, 2548). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. An der Luft beständig. Wird durch Wasser oder Alkalien zersetzt. — Arseniat. Plättchen (aus Wasser). F: 123° (MAQUENNESCHER BLOCK) (F., L., *B.* 46, 2549). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_{11}N + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Tafeln (aus Alkohol). F: 100° (korrt.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 796). — Pikrat $C_9H_{11}N + C_6H_3O_7N_3$. Wärmetönung der Bildung aus den Komponenten in wäBr. Lösung: VÄNZETTI, GAZZABIN, *R. A. L.* [5] 24 II, 531; *G.* 46 I, 150. F: 141,5° (V., G.). — Neutrales Salz der d-Camphersäure. $[\alpha]_D^{25} + 17,6^\circ$ (Alkohol; c = 5) (HILDRITCH, *Soc.* 99, 228). — d-Tartrat $2C_9H_{11}N + C_4H_6O_6$. Schuppen. F: 118—120° (Zers.). $[\alpha]_D^{25} + 13,4^\circ$ (Wasser; c = 5) (H., *Soc.* 99, 229, 237). — Salz der [d-Campher]- π -sulfonsäure. $[\alpha]_D^{25}$ in Chloroform: +26,0° (c = 5), +25,4° (c = 2,5) (H., *Soc.* 99, 228).

Verbindung $C_{24}H_{38}N_2$ ¹⁾. Mol.-Gew. ebullioskopisch in Benzol bestimmt. B. Beim Erhitzen von N.N-o-Xylylen-piperidiniumbromid mit Tetrahydrochinolin und Alkohol im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, *B.* 47, 2168). — Nicht destillierbares Öl. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert mit Methyljodid in siedendem Alkohol ein Bis-jodmethylat $C_{24}H_{34}N_2I_2$ (Blättchen; F: 78°). — Pikrat $C_{24}H_{38}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 116—117°.

Tetrahydrochinolinmagnesiumhydroxyd, Tetrahydrochinolinylmagnesiumhydroxyd $C_9H_{10}ONMg = (C_9H_{10}N)Mg \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht bei Einw. von Propylmagnesiumjodid auf Tetrahydrochinolin in Benzol und Erwärmen der Reaktions-Lösung auf 70° (TSCHELINZEW, TRONOW, *Ж.* 48, 1889; *C.* 1915 II, 540). — Wärmetönung bei der Zersetzung des Jodids mit Wasser und bei der Reaktion des Jodids mit Tetrahydrochinolin: TSCH., Tr.

N-Methyl-tetrahydrochinolin, Kairolin $C_{10}H_{13}N = C_9H_{10}N \cdot CH_3$ (S. 264). B. Beim Erhitzen von 2 Mol Dimethylanilin mit 1 Mol Trimethylenbromid auf 180° (THORPE, WOOD, *Soc.* 103, 1611). Zur Bildung durch Reduktion von Chinolinjodmethylat vgl. MEISENHEIMER, *A.* 385, 138. — Kp_{760} : 256—258° (TH., W.); $Kp_{8,5}$: 112° (M.). — Gibt bei mehrtägiger Einw. von 3%/igem Wasserstoffperoxyd bei 60—65° Kairolin-N-oxyd (s. u.) (M.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in absol. Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* 103, 599. N-Methyl-tetrahydrochinolin gibt mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Kondensationsprodukt, das durch Bleidioxyd und Essigsäure zu einem blauvioletten Farbstoff oxydiert wird (v. BRAUN, AUST, *B.* 49, 505). — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlich orangefarbene Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). Zersetzt sich bei 189° (EMDE, *A.* 391, 92 Anm.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}N + C_6H_3O_7N_3$. F: 136—137° (M., *A.* 385, 153).

N-Methyl-tetrahydrochinolin-N-oxyd, Kairolin-N-oxyd $C_{10}H_{13}ON = C_9H_{10}N \cdot \overset{O}{\underset{O}{\text{C}}} \cdot CH_3$.

a) Inaktive Form. B. Aus N-Methyl-tetrahydrochinolin durch mehrtägige Einw. von 3%/igem Wasserstoffperoxyd bei 60—65° (MEISENHEIMER, *A.* 385, 138). — Sehr hygroskopische Krystalle (aus Benzol + Äther). F: ca. 124° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren (M., *A.* 385, 142). Läßt sich durch Umsetzung mit α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure und d-Weinsäure in die optisch-aktiven Komponenten (S. 96) spalten (M., *A.* 385, 143). Liefert bei der Einw. von Methyljodid in Methanol N-Methyl-tetrahydrochinolin, N.N-Dimethyl-tetrahydrochinoliniumjodid und die Additionsverbindung $C_{10}H_{13}ON + I_2$ (M., *A.* 385, 152). Einw. von Dimethylsulfat: M., *A.* 385, 154. — $C_{10}H_{13}ON + I_2$. Violette Krystalle. Zersetzt sich bei 144° (M., *A.* 385, 152). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther oder Alkohol + Aceton). F: 144° (Zers.) (M., *A.* 385, 141). — $2C_{10}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 153° (Zers.) (M., *A.* 385, 141). — Pikrat $C_{10}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (Zers.) (M., *A.* 385, 139). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und Benzol.

¹⁾ Diese Verbindung kann vielleicht als ω -Piperidino- ω' -[tetrahydrochinolyl-(1)]-o-xylol $C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NC_9H_{10}$ formuliert werden (vgl. v. BRAUN, ZOBEL, *A.* 445 [1925], 250). Indessen kommt diese Formel auch für die auf S. 97 abgehandelte isomere Verbindung in Frage.

b) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Form über das Salz der α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure (MEISENHEIMER, A. 385, 143, 148, 150). — Sehr hygroskopische Tafeln mit $1H_2O$. $[\alpha]_D$ (wasserfreie Substanz): $+26,5^\circ$ (Wasser; $c = 1$), $+82,4^\circ$ (Benzol; $c = 0,7$). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Aceton). Zersetzt sich bei 138° . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton. $[\alpha]_D$: $+44,2^\circ$ (Wasser; $c = 1$). — Pikrat $C_{10}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 126° (Zers.). In Alkohol etwas leichter löslich als das Pikrat der inakt. Form. — d-Tartrat. Prismen (aus Alkohol). *F.*: $58-63^\circ$. $[\alpha]_D$: $+33^\circ$ (Wasser; $p = 1,5$). — α -Brom-[d-campher]- π -sulfonat $C_{10}H_{13}ON + C_{10}H_{18}O_4BrS$. Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei $161-168^\circ$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem Alkohol. $[\alpha]_D$: $+76,5^\circ$ (Wasser; $c = 2,4$).

c) Linksdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Form (S. 95) über das d-Tartrat (MEISENHEIMER, A. 385, 145, 150). — Sehr hygroskopische Tafeln mit $1H_2O$. $[\alpha]_D$: -25° (Wasser; $c = 0,8$), -84° (Benzol; $c = 0,8$, bezogen auf wasserfreie Substanz). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Aceton). Zersetzt sich bei 138° . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton. $[\alpha]_D$: $-44,2^\circ$ (Wasser; $c = 1$). — Pikrat $C_{10}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 126° (Zers.). In Alkohol etwas leichter löslich als das Pikrat der inakt. Form. — d-Tartrat $C_{10}H_{13}ON + C_4H_8O_6$. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: $147-148^\circ$ (Zers.). $[\alpha]_D$: $-15,3^\circ$ (Wasser; $c = 1,6$).

N,N-Dimethyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, **N-Methyl-kairoliniumhydroxyd** $C_{11}H_{17}ON = C_9H_{10}N(CH_3)_2 \cdot OH$ (S. 265). *B.* Das Jodid entsteht bei der Umsetzung von Tetrahydrochinolin mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (EMDE, A. 391, 92). — Das Chlorid liefert bei der Einw. von Natriumamalgam in heißer wäßriger Lösung Dimethyl-[γ -phenyl-propyl]-amin und N-Methyl-tetrahydrochinolin; das Jodid reagiert ebenso, aber erheblich langsamer (v. BRAUN, AUST, B. 49, 504; vgl. E., C. 1910 II, 1478; A. 391, 93).

N-Äthyl-tetrahydrochinolin $C_{11}H_{15}N = C_9H_{10}N \cdot C_2H_5$ (S. 265). *B.* Beim Erhitzen von Diäthylanilin mit Trimethylenbromid auf 180° (THORPE, WOOD, Soc. 103, 1609). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf ein Gemisch von Chinolinjod-äthylat und Chinaldinjodäthylat (KAUFMANN, VONDERWAHL, B. 45, 1409). — Riecht stechend (K., V.). *Kp.*: $257-258^\circ$ (TH., W.). — Liefert beim Behandeln mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,3) 1-Äthyl-6,8-dinitro-tetrahydrochinolin (TH., W.). Gibt mit salpetriger Säure eine gelbrote Färbung (K., V.). — Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln. *F.*: $70-71^\circ$ (SUDBOROUGH, Soc. 109, 1347). — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_5O_7N_3$. *F.*: 117° (TH., W.), $117-118^\circ$ (K., V.).

N-[γ -Brom-propyl]-tetrahydrochinolin $C_{12}H_{16}NBr = C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von N-[γ -Phenoxy-propyl]-tetrahydrochinolin mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 100° (JONES, DUNLOP, Soc. 101, 1752). — Die freie Base geht beim Erhitzen auf dem Wasserbad in das Hydrobromid des Julolidins (S. 133) über. — $C_{12}H_{16}NBr + HBr$. Prismen (aus Alkohol). *F.*: 195° .

N-[γ -Jod-propyl]-tetrahydrochinolin $C_{12}H_{16}NI = C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (JONES, DUNLOP, Soc. 101, 1752). — Die freie Base geht beim Erhitzen auf dem Wasserbad in das Hydrojodid des Julolidins (S. 133) über. — $C_{12}H_{16}NI + HI$. Prismen (aus Alkohol). *F.*: 167° .

N-Methyl-N-propyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, **N-Propyl-kairoliniumhydroxyd** $C_{13}H_{21}ON = C_9H_{10}N(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$ (S. 266). Bei der Einw. von 5%igem Natriumamalgam auf eine konzentrierte wäßrige Lösung des Chlorids entstehen Methyl-propyl-[γ -phenyl-propyl]-amin und N-Propyl-tetrahydrochinolin (v. BRAUN, AUST, B. 49, 507).

N-Methyl-N-allyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, **N-Allyl-kairoliniumhydroxyd** $C_{13}H_{21}ON = C_9H_{10}N(CH_3)(CH_2 \cdot CH \cdot CH_3) \cdot OH$. Optisch-inaktive Form (S. 266). Das Chlorid liefert bei der Einw. von Natriumamalgam in Wasser N-Methyl-tetrahydrochinolin (v. BRAUN, AUST, B. 49, 508).

N-[γ -Phenoxy-propyl]-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{21}ON = C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol [γ -Chlor-propyl]-phenyl-äther mit 2 Mol Tetrahydrochinolin (JONES, DUNLOP, Soc. 101, 1752). — Gelbliches Öl. *Kp.*: 256° . — Gibt beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure N-[γ -Brom-propyl]-tetrahydrochinolin-hydrobromid, mit konz. Jodwasserstoffsäure die entsprechende Jodverbindung.

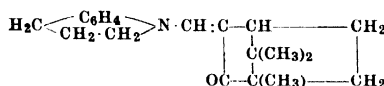
N,N-o-Xylylen-tetrahydrochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{19}ON = C_9H_{10}N(OH) \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$. *B.* Das Bromid entsteht aus Tetrahydrochinolin und o-Xylylenbromid in Chloroform oder siedendem Alkohol (SCHOLTZ, WOLFRUM, B. 43, 2316; SCH., B. 47, 2169). — Das Bromid gibt beim Erhitzen mit Piperidin und Wasser auf 200° eine Verbindung $C_{23}H_{29}N_2$ (s. u.) (SCH.). — Bromid $C_{17}H_{19}N \cdot Br$. Nadeln (aus Wasser oder aus Alkohol

+ Äther. F: 233° (SCH.). — Jodid $C_{17}H_{18}N \cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 238° (SCH., W.). — Pikrat $C_{17}H_{18}N \cdot O \cdot C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 165° (SCH., W.).

Verbindung $C_{23}H_{28}N_2$ ¹⁾. B. Durch Erhitzen von N,N-o-Xylylen-tetrahydrochinoliniumbromid mit Piperidin und Wasser im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, B. 47, 2170). — Prismen (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert mit Methyljodid in siedendem Alkohol ein Jodmethylat $C_{23}H_{31}N_2 \cdot I$ (Nadeln; F: 206°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure oder beim Behandeln der Lösung in konz. Schwefelsäure mit verd. Salpetersäure oder anderen Oxydationsmitteln intensiv rote Färbungen. — $C_{23}H_{28}N_2 + HClO_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 196°.

1-[Tetrahydrochinolyl-(1)]-pentadien-(1,3)-al-(5) $C_{14}H_{15}ON = C_9H_{10}N \cdot CH:CH:CH:CH:CHO$. B. Aus N-{ε-[Tetrahydrochinolyl-(1)]-β,δ-pentadienyliden}-tetrahydrochinoliniumbromid (s. u.) durch Behandlung mit Alkalien (BAYER & Co., D. R. P. 218616; C. 1910 I, 975; *Frdl.* 9, 285). — Gelbe, blauschimmernde Prismen. F: 113°. — Kondensation mit 2-Methylindolin: B. & Co.

3-[Tetrahydrochinolyl-(1)-methylen]-d-campher $C_{20}H_{28}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Oxymethylen-d-campher und Tetrahydrochinolin in warmer wäßrig-alkoholischer/Essigsäure (POPE, READ, Soc. 103, 1529). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). Monoklin (HUTCHINSON). F: 110°. $[\alpha]_D^{25} + 505^\circ$ (Alkohol; c = 0,3); Rotationsdispersion in Alkohol: P., R.



3 - [Tetrahydrochinolyl - (1) - methylen] - dl - campher $C_{20}H_{28}ON$, s. obenstehende Formel. B. Aus 3-Oxymethylen-dl-campher und Tetrahydrochinolin in warmer wäßrig-alkoholischer Essigsäure (POPE, READ, Soc. 103, 1529). — Prismen (aus Petroläther). F: 111°.

Tetrahydrochinolin-N-carbonsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_9H_{10}N \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Physiologische Wirkung des Hydrochlorids: FROMHERZ, *Ar. Ph.* 76, 270.

Tetrahydrochinolin-N-thiocarbonsäure-anilid $C_{16}H_{18}N_2S = C_9H_{10}N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Durch Einw. von Phenylsenföhl auf 2-[γ-Chlor-propyl]-anilin (v. BRAUN, DEUTSCH, B. 45, 2511). — Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 109°.

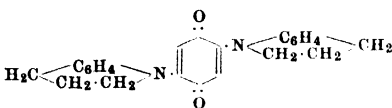
α,β-Bis-[tetrahydrochinolyl-(1)]-äthan, N,N'-Äthylen-bis-tetrahydrochinolin $C_{20}H_{24}N_2 = C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_9H_{10}$ (S. 270). B. Zur Bildung aus Tetrahydrochinolin und Äthylenbromid vgl. v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, B. 51, 282.

N-{ε-[Tetrahydrochinolyl-(1)]-β,δ-pentadienyliden}-tetrahydrochinoliniumhydroxyd $C_{23}H_{28}ON_2 = C_9H_{10}N(OH):CH:CH:CH:CH:CH \cdot NC_9H_{10}$. — Bromid $C_{23}H_{28}N_2 \cdot Br + H_2O$. B. Aus Tetrahydrochinolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, J. pr. [2] 85, 381). Hellrote Blättchen (aus verd. Methanol). F: 195° (K., B.). Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., J. pr. [2] 85, 359. Liefert bei Behandlung mit Alkalien 1-[Tetrahydrochinolyl-(1)]-pentadien-(1,3)-al-(5) (BAYER & Co., D. R. P. 218616; C. 1910 I, 975; *Frdl.* 9, 285). Färbt tannierte Baumwolle rotorange (K., B.).

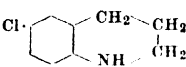
N-{δ-Oxo-η-[tetrahydrochinolyl-(1)]-β,ζ-heptadienyliden}-tetrahydrochinoliniumhydroxyd $C_{25}H_{30}O_2N_2 = C_9H_{10}N(OH):CH:CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot NC_9H_{10}$. B. Das Bromid entsteht aus 2 Mol Tetrahydrochinolin und 1 Mol β-[Furyl-(2)]-acrolein in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure (KÖNIG, J. pr. [2] 88, 216). — Bromid $C_{25}H_{30}O_2N_2 \cdot Br + H_2O$. Blaue Nadeln. F: ca. 125°. Löslich in Alkohol mit blauer Farbe (Lichtabsorption bei 632 mμ). — Perchlorat. Blaue Nadeln. F: 118°.

2,5-Bis-[tetrahydrochinolyl-(1)]-benzo-ochinon-(1,4) $C_{24}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Tetrahydrochinolin und Chinon in siedendem absolutem Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, B. 44, 3617).

— Braune, metallglänzende Nadeln (aus Toluol). F: 189°. Schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Chloroform. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Rotbraun in Grünlichbraun übergeht.



6-Chlor-tetrahydrochinolin $C_9H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 6-Chlor-ochinolin mit Zinn und Salzsäure; Reinigung über das N-Benzoyl-derivat (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ,



¹⁾ Zur Konstitution vgl. S. 95 Anm.

B. 46, 3171). — F: 43°. Kp_{11} : 160°. — Liefert bei der Nitrierung in schwefelsaurer Lösung bei 0° 6-Chlor-7-nitro-tetrahydrochinolin. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 190°. Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_6H_9ONCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. F: 185°. Fast unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_6H_9ONCl + C_6H_5O_7N_3$. F: 151°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

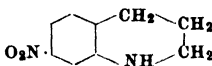
1-Methyl-6-chlor-tetrahydrochinolin, 6-Chlor-kairolin $C_{10}H_{11}NCl =$
 $C_6H_4Cl \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(CH_3) \cdot CH_2 \end{array}$. **B.** Durch Reduktion von 6-Chlor-chinolin-jodmethylat mit Zinn und Salzsäure (v. BRAUN, **B. 49, 1109**). — Kp_{15} : 158—161°. — Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd und konz. Salzsäure 1-Methyl-6-chlor-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (Syst. No. 3112). — Chloroplatinat. F: 175°. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — Pikrat. Nadeln (aus Äther). F: 125°.

Hydroxymethylat $C_{11}H_{16}ONCl = C_6H_4Cl \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(CH_2)(OH) \cdot CH_2 \end{array}$. — Jodid. F: 175° (v. BRAUN, **B. 49, 1109**). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

1-Benzoyl-6-chlor-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{14}ONCl = C_6H_4Cl \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \end{array}$. **B.** Aus 6-Chlor-tetrahydrochinolin durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Alkalilauge (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, **B. 46, 3171**). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 84°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Phosphorpentachlorid auf 120—140° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eiswasser 5-Chlor-2-benzamino-1-[γ -chlor-propyl]-benzol (Ergw. Bd. XI/XII, S. 492).

1-Nitroso-6-chlor-tetrahydrochinolin $C_6H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(NO) \cdot CH_2 \end{array}$. F: 65° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, **B. 46, 3172**). Leicht löslich in Äther, schwer in Petroläther.

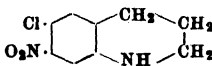
7-Nitro-tetrahydrochinolin $C_6H_9O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. **B.** Durch Nitrierung von Tetrahydrochinolin mit 1 Mol konz. Salpetersäure in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure bei 0° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, **B. 46, 3173**). Bei längerem Erwärmen von 4-Nitro-2-amino-1-[γ -chlor-propyl]-benzol auf dem Wasserbad, am besten in Gegenwart von Alkali (v. B., G., R., **B. 46, 3175**). — Gelbrote Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 90°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther mit gelber Farbe. — Hydrochlorid. Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. Schwer löslich in Alkohol.



1-Benzoyl-7-nitro-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \end{array}$. **B.** Durch Benzoylierung von 7-Nitro-tetrahydrochinolin (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, **B. 46, 3174**). — F: 141°. Schwer löslich in Alkohol. — Liefert mit Phosphorpentachlorid 4-Nitro-2-benzamino-1-[γ -chlor-propyl]-benzol.

1-Nitroso-7-nitro-tetrahydrochinolin $C_6H_9O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(NO) \cdot CH_2 \end{array}$. F: 118° bis 120° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, **B. 46, 3174**). Schwer löslich in Alkohol.

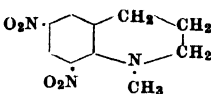
6-Chlor-7-nitro-tetrahydrochinolin $C_6H_9O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. **B.** Durch Nitrierung von 6-Chlor-tetrahydrochinolin in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, **B. 46, 3176**). — Rote Krystalle. F: 84°. Leicht löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther. — Hydrochlorid. Farblos. F: 184°. Wird durch Spuren von Feuchtigkeit rot gefärbt.



1-Benzoyl-6-chlor-7-nitro-tetrahydrochinolin $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl =$
 $O_2N \cdot C_6H_4Cl \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \end{array}$. F: 126° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, **B. 46, 3176**). Löslich in Alkohol. — Gibt mit Phosphorpentachlorid 5-Chlor-4-nitro-2-benzamino-1-[γ -chlor-propyl]-benzol.

1-Nitroso-6-chlor-7-nitro-tetrahydrochinolin $C_6H_9O_2N_3Cl =$
 $O_2N \cdot C_6H_4Cl \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(NO) \cdot CH_2 \end{array}$. Gelb. F: 124° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, **B. 46, 3176**).

1 - Methyl - 6.8 - dinitro - tetrahydrochinolin, 6.8 - Dinitro - kairolin $C_{10}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel (S. 275). Gelbe Prismen. F: 145—146° (THORPE, WOOD, Soc. 103, 1611).



1 - Äthyl - 6.8 - dinitro - tetrahydrochinolin $C_{11}H_{13}O_4N_3$ = $(O_2N)_2C_6H_3 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(C_2H_5) \cdot CH \end{matrix}$. B. Durch Nitrierung von N-Äthyl-tetrahydrochinolin mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,3) (THORPE, WOOD, Soc. 103, 1610). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120°.

3. 1.2.3.4 - Tetrahydro - isochinolin, Tetrahydroisochinolin schlechthin $C_9H_{11}N = C_6H_9 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad NH \end{matrix}$ (S. 275). B. Aus β -Phenäthylamin und Methylal in konz.

Salzsäure auf dem Wasserbad (PICTET, SPENGLER, B. 44, 2034; P., D. R. P. 241425; C. 1912 I, 177; Frdl. 10, 1185). Aus Tetrahydroisochinolin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (P., Sp., B. 44, 2035). — Kp: 229—230° (P., Sp.). — Gibt mit 1.4-Dibrom-butan N.N-Tetramethylen-isochinolinumbromid; reagiert analog mit 1.5-Dibrom-pentan und mit o-Xylylenbromid (v. BRAUN, B. 49, 2633). — $2C_9H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. F: 230° (P., Sp.). — Pikrat $C_9H_{11}N + C_6H_5O_7N_3$. F: 195—196° (P., Sp.). — Pikrolonat. F: 260° (Zers.) (P., Sp.).

N - Methyl - tetrahydroisochinolin, Isokairolin $C_{10}H_{13}N = C_6H_{10}N \cdot CH_3$ (S. 276). B. Durch Reduktion von N-Methyl-isochinoliniumjodid mit Natrium und absol. Alkohol (EMDE, A. 391, 97). — Kp₇₆₅: 232° (FERBATTI, G. 23 II, 410); Kp: 232° (E.). — $C_{10}H_{13}N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 136° (E.).

N.N-Dimethyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyd, N-Methyl-isokairoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = C_6H_{10}N(CH_3)_2 \cdot OH$ (S. 276). B. Das Jodid entsteht aus 1 Mol Tetrahydroisochinolin und 2 Mol Methyljodid in Gegenwart von 1 Mol Natronlauge (v. BRAUN, B. 50, 45). — Bei der Destillation des freien Hydroxyds (EMDE, A. 391, 101; v. B.) und bei der Einw. von Natriumamalgam auf eine wäsr. Lösung des Chlorids (E.) erhält man Dimethyl-[2-vinyl-benzyl]-amin.

N - Methyl - N - äthyl - tetrahydroisochinoliniumhydroxyd, N - Äthyl - isokairoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_6H_{11}N(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht aus N-Methyl-tetrahydroisochinolin und Äthyljodid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KÖHLER, B. 51, 102). — Das freie Hydroxyd gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck Methyl-äthyl-[2-vinyl-benzyl]-amin. — Jodid $C_{12}H_{19}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 132—134°. Leicht löslich in Alkohol.

N-[γ -Jod-propyl]-tetrahydroisochinolin $C_{12}H_{19}NI = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$. B. Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von N-[γ -Phenoxy-propyl]-tetrahydroisochinolin mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 100° (JONES, DUNLOP, Soc. 101, 1753). — Die freie Base liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbad N.N-Trimethylen-tetrahydroisochinoliniumjodid und ein hochschmelzendes Produkt. — $C_{12}H_{19}NI + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 145°.

N-Isopropyl-tetrahydroisochinolin $C_{12}H_{17}N = C_6H_{10}N \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch Reduktion von Isochinolin-jodisopropylat mit Zinn und Salzsäure (WEDEKIND, NEY, B. 45, 1306). — Kp₇₈₅: 256—258°. — $C_{12}H_{17}N + HCl$.

N-Butyl-tetrahydroisochinolin $C_{13}H_{19}N = C_6H_{10}N \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (WEDEKIND, NEY, B. 45, 1308). — Kp: 272—273°. — $C_{13}H_{19}N + HCl$.

N-Isocamyl-tetrahydroisochinolin $C_{14}H_{21}N = C_6H_{10}N \cdot C_8H_{11}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (WEDEKIND, NEY, B. 45, 1309). — Bläßgelb. Kp: 276—280°. — $C_{14}H_{21}N + HCl$.

N-n-Octyl-tetrahydroisochinolin $C_{17}H_{27}N = C_6H_{10}N \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (WEDEKIND, NEY, B. 45, 1311). — Kp₈₅: 205—210°. — $C_{17}H_{27}N + HCl$.

N-[γ -Phenoxy-propyl]-tetrahydroisochinolin $C_{15}H_{21}ON = C_6H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. B. Aus [γ -Chlor-propyl]-phenyläther und Tetrahydroisochinolin beim Erhitzen (JONES, DUNLOP, Soc. 101, 1753). — Kp₁₀: 265°. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Jodwasserstoffsäure N-[γ -Jod-propyl]-tetrahydroisochinolin-hydrojodid. — $C_{15}H_{21}ON + HCl$. Tafeln. F: 193°.

N.N - Trimethylen - tetrahydroisochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{17}ON = C_6H_{10}N(OH) \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{matrix} CH_2$. B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von N-[γ -Jod-propyl]-

tetrahydroisochinolin auf dem Wasserbad (JONES, DUNLOP, *Soc.* 101, 1753). — Läßt sich nicht in opt.-akt. Komponenten spalten. — Jodid $C_{13}H_{15}N \cdot I$. Nadeln (aus Methanol). Schmilzt bei 169° , erstarrt wieder und schmilzt erneut unter Zersetzung bei 235° . Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. F: 183° . — Salz der [d-Campher]- β -sulfonsäure. Nadeln (aus Aceton). F: 186° . $[\alpha]_D^{20}$: $+45,1^\circ$ (Wasser; $p = 1,8$). — Salz der α -Chlor-[d-campher]- β -sulfonsäure. Tafeln (aus Aceton). F: 177° . $[\alpha]_D^{20}$: $+43,2^\circ$ (Wasser; $p = 1,4$). — Salz der α -Brom-[d-campher]- β -sulfonsäure. Nadeln (aus Aceton + Benzol). F: 175° . $[\alpha]_D^{20}$: $+55,9^\circ$ (Wasser; $p = 1,7$). — Salz der [d-Campher]- π -sulfonsäure(?). Tafeln (aus Aceton). F: 142° . $[\alpha]_D^{20}$: $+12,4^\circ$ (Wasser; $p = 2,9$).

N.N - Tetramethylen - tetrahydroisochinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{15}ON =$

$C_9H_9N(OH) \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. B. Das Bromid entsteht beim Erwärmen von 1 Mol Tetrahydroisochinolin mit 1 Mol 1,4-Dibrom-butan und 1 Mol Natronlauge (v. BRAUN, *B.* 49, 2635). — Das freie Hydroxyd gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck N-[2-Vinyl-benzyl]-pyrrolidin (S. 4). — Bromid $C_{13}H_{15}N \cdot Br$. F: 168° .

N.N - Pentamethylen - tetrahydroisochinoliniumhydroxyd $C_{14}H_{21}ON =$

$C_9H_9N(OH) \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH_2$. B. Das Bromid entsteht beim Erwärmen von 1 Mol Tetrahydroisochinolin mit 1 Mol 1,5-Dibrom-pentan und 1 Mol Natronlauge; das Jodid wird analog bei Anwendung von 1,5-Dijod-pentan erhalten (v. BRAUN, *B.* 49, 2632). — Das freie Hydroxyd gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck N-[2-Vinyl-benzyl]-piperidin (S. 9). — Bromid. F: 188° . — Jodid $C_{14}H_{21}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 147° . — $2C_{14}H_{21}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelb. F: 246° . Schwer löslich in heißem Wasser.

N.N - o - Xylylen - tetrahydroisochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{19}ON =$

$C_9H_9N(OH) \begin{smallmatrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{smallmatrix} C_6H_4$. B. Das Bromid entsteht aus 1 Mol o-Xylylenbromid und 2 Mol Tetrahydroisochinolin in Chloroform (v. BRAUN, *B.* 49, 2636). — Das freie Hydroxyd gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck N-[2-Vinyl-benzyl]-isindolin (S. 92). — Bromid $C_{17}H_{19}N \cdot Br$. Krystallpulver. F: 210° .

N-[2-Nitro-benzoyl]-tetrahydroisochinolin $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_9H_9N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus Tetrahydroisochinolin und 2-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (PROTET, GAMS, *B.* 44, 2041). — Nadeln (aus Alkohol). F: $75-76^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther. — Liefert mit Opiansäuremethylester in konz. Schwefelsäure 2-[2-Nitro-benzoyl]-1-[3,4-dimethoxy-2-carbomethoxy-benzal]-1:2:3,4-tetrahydroisochinolin (Syst. No. 3353).

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-methylbetain $C_{11}H_{15}O_2N = C_9H_9N^+(CH_3) \cdot$

$CH_2 \cdot CO \cdot O^-$. B. Durch Einw. von überschüssigem Silberoxyd auf [Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-1-menthylester-jodmethylat in alkoh. Lösung (WEDEKIND, NEY, *B.* 45, 1305). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei $137-138^\circ$. Optisch inaktiv. Leicht löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: W., N.

[Tetrahydroisochinolyl-(3)]-essigsäure-1-menthylester-hydroxymethylat, 1-Menthylester des N-Methyl-N-carboxymethyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds $C_{23}H_{35}O_3N = C_9H_9N(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. — Jodid $C_{23}H_{35}O_3N \cdot I$. B. Aus N-Methyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-1-menthylester (WEDEKIND, NEY, *B.* 45, 1305). Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei $130-131^\circ$. $[\alpha]_D^{20}$: $-32,3^\circ$ (Chloroform; $c = 1$). Gibt mit überschüssigem Silberoxyd in Alkohol inaktives [Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-methylbetain (s. o.).

[Tetrahydroisochinolyl-(2)]-essigsäure-1-menthylester-hydroxyisopropylat, 1-Menthylester des N-Carboxymethyl-N-isopropyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds $C_{24}H_{37}O_3N = C_9H_9N(OH)(CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}) \cdot CH(CH_3)_2$.

a) 1-Menthylester des d-[N-Carboxymethyl-N-isopropyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{24}H_{37}O_3N \cdot I$. B. Neben dem diastereoisomeren Jodid (s. u.) aus N-Isopropyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-1-menthylester; man trennt durch Krystallisation aus Äther (WEDEKIND, NEY, *B.* 45, 1307). Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich bei $161-163^\circ$. Schwerer löslich als das diastereoisomere Jodid (W., MAISER, *B.* 61 [1928], 2472, 2477). $[\alpha]_D^{20}$: $-12,5^\circ$ (Alkohol; $c = 0,5$) (W., N.; vgl. W., M.).

b) 1-Menthylester des l-[N-Carboxymethyl-N-isopropyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{24}H_{37}O_3N \cdot I$. B. s. im vorangehenden Abschnitt.

Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich bei 146—148° (W., N.). Leichter löslich als das diastereoisomere Jodid (W., MAISER, *B.* 61 [1928], 2472, 2477). $[\alpha]_D$: —40° (Alkohol; $c = 0,7$) (W., N.; vgl. W., M.). Wandelt sich beim Verdunsten der alkoh. Lösung in das diastereoisomere Jodid um (W., N.).

[Tetrahydroisochinoly-(2)]-essigsäure-1-menthylester-hydroxybutylat, 1-Menthylester des N-Carboxymethyl-N-butyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds $C_{25}H_{41}O_5N = C_9H_{10}N(OH)(CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$.

a) 1-Menthylester des d-[N-Carboxymethyl-N-butyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{25}H_{41}O_5N \cdot I$. *B.* Neben dem diastereoisomeren Jodid (s. u.) aus N-Butyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-1-menthylester; man trennt durch Krystallisation aus Aceton (WEDEKIND, NEY, *B.* 45, 1308). Krystalle (aus Aceton + Äther). Zersetzt sich bei 140—141°. Leichter löslich als das diastereoisomere Jodid. $[\alpha]_D$: —18,1° (Alkohol; $c = 1$). Geht beim Umkrystallisieren aus Aceton in das diastereoisomere Jodid über.

b) 1-Menthylester des l-[N-Carboxymethyl-N-butyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{25}H_{41}O_5N \cdot I$. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. Schuppen (aus Aceton). Zersetzt sich bei 155—156° (W., N., *B.* 45, 1308). Schwerer löslich als das diastereoisomere Jodid. $[\alpha]_D$: —29,2° (Alkohol; $c = 1$).

[Tetrahydroisochinoly-(2)]-essigsäure-1-menthylester-hydroxyisoamylat, 1-Menthylester des N-Carboxymethyl-N-isoamyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds $C_{28}H_{44}O_5N = C_9H_{10}N(OH)(CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}) \cdot C_7H_{11}$.

a) 1-Menthylester des d-[N-Carboxymethyl-N-isoamyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{28}H_{44}O_5N \cdot I$. *B.* Neben dem diastereoisomeren Jodid (s. u.) aus N-Isoamyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-1-menthylester; man trennt durch Krystallisation aus Aceton (WEDEKIND, NEY, *B.* 45, 1309). — Krystalle (aus Aceton). Zersetzt sich bei 164—165°. $[\alpha]_D$: +6,4° (Alkohol; $c = 1$). Geht beim Aufbewahren der alkoh. Lösung in das diastereoisomere Jodid über.

b) 1-Menthylester des l-[N-Carboxymethyl-N-isoamyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds]. — Jodid $C_{28}H_{44}O_5N \cdot I$. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. Krystalle (aus Aceton). Zersetzt sich bei 156—158° (W., N., *B.* 45, 1309). $[\alpha]_D$: —26,1° (Alkohol; $c = 1$). Liefert beim Behandeln der methylalkoholischen Lösung mit Silberoxyd ein linksdrehendes Betain.

[Tetrahydroisochinoly-(2)]-essigsäure-1-menthylester-hydroxy-n-octylat, 1-Menthylester des N-Carboxymethyl-N-n-octyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds $C_{34}H_{58}O_5N = C_9H_{10}N(OH)(CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. — Jodid $C_{34}H_{58}O_5N \cdot I$. *B.* Aus N-n-Octyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-1-menthylester (WEDEKIND, NEY, *B.* 45, 1311). Blättchen (aus Aceton). Zersetzt sich bei 169—170°. Liefert bei fraktionierter Krystallisation aus Aceton Fraktionen, deren spezifisches Drehungsvermögen zwischen —21,2° und —15,0° liegt.

[Tetrahydroisochinoly-(2)]-essigsäure-1-menthylester-hydroxyallylat, 1-Menthylester des N-Carboxymethyl-N-allyl-tetrahydroisochinoliniumhydroxyds $C_{34}H_{57}O_5N = C_9H_{10}N(OH)(CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}) \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$. — Jodid $C_{34}H_{55}O_5N \cdot I$. *B.* Aus N-Allyl-tetrahydroisochinolin und Jodessigsäure-1-menthylester (WEDEKIND, NEY, *B.* 45, 1307). Krystallisiert schwer. Zersetzt sich bei 138—140°.

4. 2-Methyl-2,3-dihydro-indol, 2-Methyl-indolin, Hydromethylketol $C_9H_{11}N = C_8H_7 \cdot \begin{smallmatrix} CH_2 \\ NH \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CH_3$. Inaktive Form (*S.* 279). Gibt bei der Nitrierung in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure 6-Nitro-2-methyl-indolin (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* 46, 3181). Liefert mit 3-Chlor-1-brom-propan bei 4—5-stdg. Kochen 1-[γ -Chlor-propyl]-2-methyl-indolin (*S.* 102), bei 18-stdg. Kochen α -Methyl-lilolidin (*S.* 133) (v. B., HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* 51, 1220). Durch Einw. von 1,5 Mol Chinon auf 1 Mol 2-Methyl-indolin in siedendem absolutem Alkohol erhält man 2,5-Bis-[2-methyl-indoliny-(1)]-benzochinon-(1,4) (*S.* 103) (MÖHLAU, REDLICH, *B.* 44, 3616). 2-Methyl-indolin liefert mit β -[Furyl-(2)]-acrolein und Bromwasserstoffsäure 1-(δ -Oxo- η -[2-methyl-indoliny-(1)]- β - ζ -heptadienylden)-2-methyl-indoliniumbromid (*S.* 103) (KÖNIG, *J. pr.* [2] 88, 218). Gibt bei der Umsetzung mit Bromcyan und Pyridin oder mit N-[2,4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid Salze des 1-(ϵ -[2-Methyl-indoliny-(1)]- β - δ -pentadienylden)-2-methyl-indoliniumhydroxyds (*S.* 103) (K., BECKER, *J. pr.* [2] 85, 377, 378; BAYER & Co., D. R. P. 218904; *C.* 1910 I, 877; *Frdl.* 9, 281).

Verbindung $C_{22}H_{23}N_3$ ¹⁾. Mol.-Gew. ebullioskopisch in Benzol bestimmt. — B. Durch Erhitzen von N.N.-o-Xylylen-piperidiniumbromid mit 2-Methyl-indolin und Alkohol im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, B. 47, 2167). — Nadeln (aus Petroläther). F: 87°. — Gibt mit Methyljodid in siedendem Alkohol ein Bis-jodmethylat $C_{24}H_{24}N_4I_2$ (Nadeln; F: 173° [Zers.]).

1.2-Dimethyl-indolin $C_{10}H_{11}N = CH_2 \cdot C_6H_7N \cdot CH_3$ (S. 280). B. Bei der Destillation von 1.1.2-Trimethyl-indoliniumhydroxyd (BAMBERGER, STERNITZKI, B. 36, 1296; v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, B. 49, 2616). — Gibt mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung 5.5'-Methylen-bis-[1.2-dimethyl-indolin] (Syst. No. 3487) (v. BR., H., N.). — Pikrat. F: 158° (v. BR., H., N.).

1.1.2-Trimethyl-indoliniumhydroxyd $C_{11}H_{12}ON = CH_2 \cdot C_6H_7N(CH_3)_2 \cdot OH$ (S. 280). B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1 Mol 2-Methyl-indolin, 2 Mol Methyljodid und 1 Mol Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, B. 49, 2616). — Bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Chlorid erhält man 1.2-Dimethyl-indolin, 2-Dimethylamino-1-propyl-benzol und geringere Mengen Dimethyl- $[\beta$ -phenyl-isopropyl]-amin. — Jodid $C_{11}H_{12}N \cdot I$. F: 202°.

1- $[\gamma$ -Chlor-propyl]-2-methyl-indolin $C_{11}H_{12}NCl = CH_2 \cdot C_6H_7N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. B. Bei 4—5-stdg. Kochen von 2-Methyl-indolin mit 3-Chlor-1-brom-propan (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, B. 51, 1220). — Bläugelbe Flüssigkeit. Kp_{18} : 172—175°. — Sehr unbeständig.

1.1-o-Xylylen-2-methyl-indoliniumhydroxyd $C_{17}H_{19}ON = CH_2 \cdot C_6H_7N(OH) < \frac{CH_3}{CH_2} > C_6H_4$. B. Das Bromid entsteht aus äquimolekularen Mengen 2-Methyl-indolin, o-Xylylenbromid und Kaliumhydroxyd in siedendem Alkohol (SCHOLTZ, B. 47, 2165). — Das Bromid liefert im Rohr bei 200° mit wäsr. Ammoniak die Verbindung $C_{17}H_{20}N_2$ (s. u.), mit Piperidin und Wasser die Verbindung $C_{17}H_{20}N_2$ (s. u.). — Chlorid $C_{17}H_{18}N \cdot Cl$. Tafeln (aus Chloroform + Äther). F: 210°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Bromid $C_{17}H_{18}N \cdot Br$. Tafeln (aus Chloroform + Äther). F: 207°. — $C_{17}H_{18}N \cdot Br + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 135—140°, wird wieder fest und schmilzt erneut bei 207°. Leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{17}H_{18}N \cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 220°. Schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{17}H_{20}N_2$. B. Beim Erhitzen von 1.1-o-Xylylen-2-methyl-indoliniumbromid mit wäsr. Ammoniak im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, B. 47, 2166). — Fast farbloses Öl. Kp_{16} : 250—255°. — Gibt mit 2 Mol o-Xylylenbromid und 2 Mol Kaliumhydroxyd in Alkohol das Bromid der Verbindung $C_{23}H_{26}O_2N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{23}H_{26}O_2N_2 = C_{23}H_{24}N_2(OH)_2$. B. Das Bromid entsteht aus 1 Mol der Verbindung $C_{17}H_{20}N_2$ (s. o.), 2 Mol o-Xylylenbromid und 2 Mol Kaliumhydroxyd in Alkohol (SCHOLTZ, B. 47, 2166). — Bromid $C_{23}H_{24}N_2Br_2$. Prismen (aus Chloroform + Äther). F: 112°. — $C_{23}H_{24}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 177° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Verbindung $C_{23}H_{28}N_2$ ²⁾. Mol.-Gew. ebullioskopisch in Benzol bestimmt. — B. Beim Erhitzen von 1.1-o-Xylylen-2-methyl-indoliniumbromid mit Piperidin und Wasser im Rohr auf 200° (SCHOLTZ, B. 47, 2168). — Prismen (aus Alkohol). F: 102°. — Reduziert Silbernitrat-Lösung. Liefert mit Methyljodid in siedendem Alkohol ein Jodmethylat $C_{25}H_{28}N_2 \cdot I$ (Tafeln; F: 200°). — $C_{23}H_{28}N_2 + HClO_4$. Prismen (aus Wasser). F: 182°.

1-[2-Methyl-indolinyl-(1)]-pentadien-(1.3)-al-(5) $C_{16}H_{18}ON = CH_2 \cdot C_6H_7N \cdot CH : CH : CH : CHO$. B. Durch Einw. von Alkalien auf 1-{2-Methyl-indolinyl-(1)}- β . δ -pentadienyliden)-2-methyl-indoliniumchlorid (S. 103) (BAYER & Co., D. R. P. 218616; C. 1910 I, 975; *Frdl.* 9, 285). — Bräunlichgelbe Blättchen. F: 126,5°. — Liefert mit Tetrahydrochinolin in essigsaurer Lösung einen roten Farbstoff.

Oxim $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_2 \cdot C_6H_7N \cdot CH : CH : CH : CH : CH : N \cdot OH$. Gelbe Nadeln. F: 181° (BAYER & Co., D. R. P. 218616; C. 1910 I, 975; *Frdl.* 9, 285).

1-{ ϵ -Methylanilino- β . δ -pentadienyliden}-2-methyl-indoliniumhydroxyd $C_{21}H_{24}ON_2 = CH_2 \cdot C_6H_7N(OH) : CH : CH : CH : CH : CH : N(CH_3) \cdot C_6H_5$. — Chlorid. B. Durch Umsetzung von 1-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 185) mit 2-Methyl-indolin in wäsrig-alkoholischer Essigsäure und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Salzsäure und Natriumchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 218616; C. 1910 I, 975; *Frdl.* 9, 284). Rote mikroskopische Nadeln. Färbt tannierte Baumwolle scharlachrot.

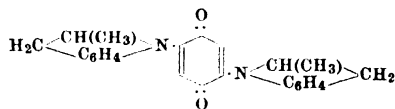
¹⁾ Diese Verbindung ist vielleicht als ω -Piperidino- ω' -[2-methyl-indolinyl-(1)]-o-xylol $H_2C < \frac{CH(CH_3)}{C_6H_4} > N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NC_6H_5$ zu formulieren (vgl. v. BRAUN, ZOBEL, A. 445 [1925], 250). Indessen kommt diese Formel auch für eine isomere Verbindung (Textseite 18—14 v. u.) in Frage.

²⁾ Vgl. Anm. 1.

1-{ ϵ -[2-Methyl-indoliny]-(1)- β , δ -pentadieny]iden}-2-methyl-indoliniumhydroxyd $C_{23}H_{26}ON_2 = CH_3 \cdot C_8H_7N(OH) : CH : CH : CH : CH : NC_8H_7 \cdot CH_3$. *B.* Das Bromid entsteht durch Umsetzung von 2-Methyl-indolin mit Bromcyan und Pyridin (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 377), das Chlorid durch Umsetzung von 2-Methyl-indolin mit N-[2,4-Dinitrophenyl]-pyridiniumchlorid in siedendem Alkohol (K., B., *J. pr.* [2] **85**, 378; BAYER & Co., D. R. P. 248904; *C.* **1910** I, 877; *Frdl.* **9**, 281). — Chlorid $C_{23}H_{25}N_2 \cdot Cl$. Krystalle (aus Aceton). F: 125° (K., B.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in heißem Wasser (B. & Co.). Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 358. Färbt tannierte Baumwolle rot (K., B.; B. & Co.). — Bromid $C_{23}H_{25}N_2 \cdot Br + H_2O$. Violette Blättchen (aus Aceton). F: 154° (K., B.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und heißem Wasser (K., B.).

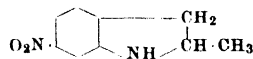
1-{ δ -Oxo- η -[2-methyl-indoliny]-(1)- β , ζ -heptadieny]iden}-2-methyl-indoliniumhydroxyd $C_{25}H_{28}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_8H_7N(OH) : CH : CH : CH : CO : CH_2 : CH : CH : NC_8H_7 \cdot CH_3$. *B.* Das Bromid entsteht aus 2-Methyl-indolin und β -[Furyl-(2)]-acrolein bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, 218). — Bromid $C_{25}H_{27}ON_2 \cdot Br + H_2O$. Metallglänzende grüne Nadeln. F: 138°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol mit blauer Farbe (Absorptionsmaximum bei 657 m μ). — Perchlorat. F: 131°.

2,5-Bis-[2-methyl-indoliny]-(1)-benzo-chinon-(1,4) $C_{24}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3 Mol Chinon und 2 Mol 2-Methyl-indolin in siedendem absolutem Alkohol (MÖHLAT, REDLICH, *B.* **44**, 3616). — Braune Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer (aus Essigester). F: 187°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Die rotbraune alkoholische Lösung gibt mit Chlorkalk-Lösung eine gelbe Färbung und wird bei Einw. von Reduktionsmitteln farblos.



6-Nitro-2-methyl-indolin $C_9H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende

Formel. *B.* Durch Nitrierung von 2-Methyl-indolin mit konz. Salpetersäure in überschüssiger konz. Schwefelsäure (v. BRAUN,



GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3181). — F: 50°. — Hydrochlorid. F: 200° (Zers.).

1-Benzoyl-6-nitro-2-methyl-indolin $C_{16}H_{14}O_3N_2 =$

$O_2N \cdot C_6H_3 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)$. *B.* Durch Benzoylieren von 6-Nitro-2-methyl-indolin (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3181). Neben 4-Nitro-1²-dimethylamino-2-benzamino-1-propyl-benzol oder 4-Nitro-2-benzamino-1-[β -piperidino-propyl]-benzol bei der Einw. von Dimethylamin oder Piperidin auf 4-Nitro-2-benzamino-1-[β -chlor-propyl]-benzol in Alkohol bei 100° (v. B., G., R., *B.* **46**, 3182). — F: 137°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120—140° 4-Nitro-2-benzamino-1-[β -chlor-propyl]-benzol.

1-Nitroso-6-nitro-2-methyl-indolin $C_9H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_3 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3)$. F: 103—104° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3181). Schwer löslich in Alkohol.

5. 3-Methyl-2,3-dihydro-indol, 3-Methyl-indolin, 2,3-Dihydro-skatol $C_9H_{11}N = C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH(CH_3) \\ \backslash \\ NH \end{matrix} \cdot CH_2$ (*S.* 282). Kp₁₄: 112° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **45**, 1265). — Liefert bei der Nitrierung in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure 6-Nitro-3-methyl-indolin (v. B., GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3180). Gibt mit Bromcyan und Pyridin 1-{ ϵ -[3-Methyl-indoliny]-(1)- β , δ -pentadieny]iden}-3-methyl-indoliniumbromid (*S.* 104) (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 379).

1.1.3-Trimethyl-indoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_8H_7N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1 Mol 3-Methyl-indolin, 2 Mol Methyljodid und 1 Mol Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* **49**, 2618). — Bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Chlorid erhält man 1²-Dimethylamino-1-isopropyl-benzol, sehr geringe Mengen 2-Dimethylamino-1-isopropyl-benzol (?) und eine Verbindung, die mit Formaldehyd ein amorphes Kondensationsprodukt liefert. — Jodid $C_{11}H_{16}N \cdot I$. F: 203—204°. Schwer löslich in Wasser.

1-Benzoyl-3-methyl-indolin $C_{16}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_8H_7N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von 3-Methyl-indolin nach SCHOTTEN-BAUMANN (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **45**, 1265). — Krystalle (aus Alkohol). F: 102°. — Gibt mit 1 Mol Phosphorpentachlorid 1²-Chlor-2-benzamino-1-isopropyl-benzol.

1-{ε-[3-Methyl-indoliny]- (1)-β,δ-pentadienyliden}-3-methyl-indoliniumhydroxyd $C_{23}H_{26}ON_2 = CH_3 \cdot C_8H_7N(OH) : CH : CH : CH : CH : NC_6H_7 \cdot CH_3$. — Bromid $C_{23}H_{25}N_2 \cdot Br + H_2O$. *B.* Aus 3-Methyl-indolin, Bromcyan und Pyridin (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 379). Rotviolette, mikroskopische Krystalle (aus Aceton + Bromwasserstoffsäure). *F.*: 230°. Absorptionsspektrum in Alkohol: *K.*, *B.*, *J. pr.* [2] **85**, 358. Färbt tannierte Baumwolle rot.

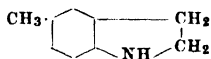
6-Nitro-3-methyl-indolin $C_9H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Methyl-indolin und konz. Salpetersäure in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3180). Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 1²-Chlor-4-nitro-2-benzamino-1-isopropyl-benzol mit konz. Salzsäure auf 125° (v. B., G., R., *B.* **46**, 3181). — *F.*: 75°. — $C_9H_{10}O_2N_2 + HCl$. *F.*: 192°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.



1-Benzoyl-6-nitro-3-methyl-indolin $C_{16}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \langle \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \\ N(CO \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \rangle \cdot CH_2$. Blättchen. *F.*: 148° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3180). — Gibt mit Phosphor-pentachlorid 1²-Chlor-4-nitro-2-benzamino-1-isopropyl-benzol.

1-Nitroso-6-nitro-3-methyl-indolin $C_9H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \langle \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \\ N(NO) \end{smallmatrix} \rangle \cdot CH_2$. Gelblich. *F.*: 100° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3180). Schwer löslich in Alkohol.

6. 5-Methyl-2,3-dihydro-indol, 5-Methyl-indolin $C_9H_{11}N$, s. nebenstehende Formel.



1,5-Dimethyl-indolin $C_{10}H_{13}N = CH_3 \cdot C_8H_7N \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 1,5-Dimethyl-indol mit Zinkstaub und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2986). — Kp_{758} : 233—234°; Kp_{16} : 119—120°. D_4^{20} : 0,9811. — Chloroplatinat. *F.*: 203—204°. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}N + C_6H_5O_7N_3$. Orangegelb. *F.*: 177°. Schwer löslich in Alkohol.

7. 1-Methyl-1,3-dihydro-isoindol, 1-Methyl-isoindolin $C_8H_{11}N = C_6H_5 \cdot \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH(CH_3) \end{smallmatrix} \rangle \cdot NH$ (*S.* 282). *B.* Aus dem Oximanhidrid der 2-Acetyl-benzoessäure (Syst. No. 4279) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig, neben 3-Methyl-phthalimidin (ROSE, SCOTT, *Am. Soc.* **39**, 277).

1,2,2-Trimethyl-isoindoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_8H_7N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus 1²,2²-Dibrom-1-methyl-2-äthyl-benzol und Dimethylamin in Benzol (v. BRAUN, *B.* **50**, 49). — Bromid $C_{11}H_{16}N \cdot Br$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). *F.*: 216°. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{11}H_{16}N \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Blättchen (aus Wasser). *F.*: 201°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

3. Stammkerne $C_{10}H_{13}N$.

1. 2,5-Diallyl-pyrrol, α,α'-Diallyl-pyrrol $C_{10}H_{13}N = HC \cdot \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH \end{smallmatrix} \rangle \cdot CH$. *B.* Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Allylbromid ($CH_2 : CH : CH_2 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$) in Äther, neben 2-Allyl-pyrrol (HESS, *B.* **46**, 3128). — Kp_{17} : 110—115°. D_4^{20} : 0,9321.

2. Homotetrahydrochinolin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5 \cdot \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ NH \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle \cdot CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 2-[δ-Chlor-butyl]-anilin mit Alkalien (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3382). — Krystalle. *F.*: 32°. Kp : 253—255°. Kp_{16} : 131—133°. Flüchtig mit Wasserdampf. D_4^{20} : 1,0325. Sehr schwer löslich in Wasser. — Bräunt sich langsam beim Aufbewahren an der Luft. — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 186°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $2C_{10}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Körner. *F.*: 194°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 179°.

N,N-Dimethyl-homotetrahydrochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle \cdot CH_2$. *B.* Das Jodid entsteht aus Homotetrahydrochinolin durch Erwärmen mit Methyljodid und Alkali in Methanol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid im Rohr auf 95° (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3384; v. BR., SEEMANN, *B.* **55** [1922], 3824). — Jodid $C_{12}H_{18}N \cdot I$. Krystalle (aus Chloroform + Äther). *F.*: 155° (v. BR., S.). — $2C_{12}H_{18}N \cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelb. *F.*: 197°. Schwer löslich in heißem Wasser.

N-Benzoyl-homotetrahydrochinolin $C_{17}H_{17}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ N(CO \cdot C_6H_5) & \cdot & CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$.
Krystalle (aus Alkohol). F: 96° (v. BRAUN, BARTSCH, B. 45, 3383). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in heißer sodaalkalischer Lösung 2-Benzamino-phenylessigsäure. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid erhält man Benzoesäure-[2-(δ-chlor-butyl)-anilid] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 503).

N-Benzolsulfonyl-homotetrahydrochinolin $C_{16}H_{17}O_2NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ N(SO_2 \cdot C_6H_5) & \cdot & CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 109° (v. BRAUN, BARTSCH, B. 45, 3384). Unlöslich in Alkalien.

3. 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1.2.3.4-Tetrahydro-chinaldin, Tetrahydrochinaldin schlechthin $C_{10}H_{13}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$.

a) **Inaktives Tetrahydrochinaldin, dl-Tetrahydrochinaldin** $C_{10}H_{13}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ (S. 283). B. Durch Reduktion von Chinaldin mit Natrium und Alkohol in siedender Solventnaphtha oder siedendem Toluol (BAYER & Co., D. R. P. 305347; C. 1918 I, 977; *Frdl.* 13, 312). Neben Chinaldin beim Behandeln von Anilin mit Acetaldehyd bei 0° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 5 n-Salzsäure auf 100° (JONES, EVANS, Soc. 99, 335, 338). — Nadeln (aus Petroläther). F: 20,75° (POPE, READ, Soc. 97, 2199).

N-Methyl-dl-tetrahydrochinaldin $C_{11}H_{15}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ N(CH_3) & \cdot & CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ (S. 283). B. Bei Einw. von Natriumamalgam auf N.N-Dimethyl-dl-tetrahydrochinaldiniumchlorid (v. BRAUN, NEUMANN, B. 50, 51). — $K_{p_{25}}$: 144° (v. B., N.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in Alkohol bei 40°: THOMAS, Soc. 103, 599.

N.N-Dimethyl-dl-tetrahydrochinaldiniumhydroxyd $C_{11}H_{15}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ N(CH_3)_2(OH) & \cdot & CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ (S. 284). Das Chlorid liefert bei der Einw. von Natriumamalgam N-Methyl-dl-tetrahydrochinaldin und γ-Dimethylamino-α-phenyl-butan (v. BRAUN, NEUMANN, B. 50, 51).

N-Äthyl-dl-tetrahydrochinaldin $C_{12}H_{17}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ N(C_2H_5) & \cdot & CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ (S. 284). Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in Alkohol bei 40°: THOMAS, Soc. 103, 599.

3-[dl-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher $C_{21}H_{27}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ N(CH:C_{10}H_{14}O) & \cdot & CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. B. Aus dl-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-d-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, Soc. 103, 1523). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 113°. $[\alpha]_D^{25}$: +307° (Alkohol; c = 0,3). Rotationsdispersion in Alkohol: P., R.

3-[dl-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher $C_{21}H_{27}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ N(CH:C_{10}H_{14}O) & \cdot & CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. B. Aus dl-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-l-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, Soc. 103, 1523). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 113°. $[\alpha]_D^{25}$: -307° (Alkohol; c = 0,3). Rotationsdispersion in Alkohol und Eisessig: P., R.

Inaktiver 3-Tetrahydrochinaldinomethylen-campher $C_{21}H_{27}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ N(CH:C_{10}H_{14}O) & \cdot & CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$.

a) Präparat aus 3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher und 3-[l-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher. B. Aus äquimolekularen Mengen 3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher und 3-[l-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher in Petroläther (POPE, READ, Soc. 103, 1524). In sehr geringer Menge aus dl-Tetrahydrochinaldin in Essigsäure und 3-Oxymethylen-dl-campher in Alkohol (P., R.). — Gelbliche Prismen. F: 126,5°.

b) Präparat aus 3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher und 3-[l-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher. B. Aus äquimolekularen Mengen

3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher und 3-[l-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher in Petroläther (POPE, READ, *Soc.* 103, 1525). Aus dl-Tetrahydrochinaldin in Essigsäure und 3-Oxymethylen-dl-campher in Alkohol, neben sehr geringen Mengen des bei 126,5° schmelzenden Präparats (s. o.) (P., R.). — Farblose Tafeln. F: 135,5° (P., R., *Soc.* 103, 1516). In Petroläther schwerer löslich als das vorangehende Präparat.

N-[ε-dl-Tetrahydrochinaldino-β,δ-pentadienyliden]-dl-tetrahydrochinaldinum-hydroxyd $C_{15}H_{30}ON_2 = C_{10}H_{13}N(OH):CH:CH:CH:CH:CH \cdot NC_5H_9$. — Bromid $C_{25}H_{49}N_2 \cdot Br$. B. Aus dl-Tetrahydrochinaldin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] 85, 382). Rote Krystalle (aus Aceton). F: 135°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] 85, 359. Färbt tannierte Baumwolle rotstichig orange (K., B., *J. pr.* [2] 85, 382).

b) **Rechtsdrehendes Tetrahydrochinaldin, d-Tetrahydrochinaldin**

$C_{10}H_{13}N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ (S. 286). $[\alpha]_D^{25}$: +59,8° (unverdünnt); Rotationsdispersion:

POPE, READ, *Soc.* 97, 2203. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus Essigester). F: 162—165° (P., R., *Soc.* 97, 2203). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. $[\alpha]_D^{25}$: +87,5° (Wasser; c = 0,7). Rotationsdispersion in Wasser: P., R. Das Drehungsvermögen in alkoh. Lösung nimmt mit der Zeit zu. — Salz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln. F: 218—220° (POPE, READ, *Soc.* 103, 2202). $[\alpha]_D^{25}$: -32,1° (Wasser; c = 0,7). Rotationsdispersion in Wasser: P., R. Das Drehungsvermögen in alkoh. Lösung nimmt mit der Zeit zu.

3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher $C_{21}H_{37}ON =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH} \cdot C_{10}H_{14}O) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ B. Aus d-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-d-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* 103, 1517). — Nadeln (aus Petroläther). F: 81°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{25}$: -133° (Alkohol; c = 0,4—1,7). Mutarotation $[\alpha]_{25,1}^{25}$: -181° (30 Min.) → -136° (2,5 Stdn.; Eisessig; c = 0,35). Rotationsdispersion in Alkohol und Eisessig: P., R.

3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher $C_{21}H_{37}ON =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH} \cdot C_{10}H_{14}O) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ B. Aus d-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-l-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* 103, 1518). — Schwach blaugrüne Tafeln (aus Petroläther). Rhombisch (HUTCHINSON). F: 111,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{25}$: -627° (Benzol; c = 0,3), -734° (Alkohol; c = 1,7). Mutarotation $[\alpha]_{25,1}^{25}$: -961° (30 Min.) → -868° (6,5 Stdn.; Eisessig; c = 0,5). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol und Eisessig: P., R.

3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-dl-campher $C_{21}H_{37}ON =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH} \cdot C_{10}H_{14}O) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ B. Aus d-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-dl-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* 103, 1520). Aus äquimolekularen Mengen 3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher und 3-[d-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher (P., R.). — Prismen (aus Petroläther). Monoklin sphenoidisch (HUTCHINSON). F: 83,5°. $[\alpha]_D^{25}$: -440° (Alkohol; c = 0,3). Mutarotation $[\alpha]_{25,1}^{25}$: -582° (30 Min.) → -504° (24 Stdn.; Eisessig; c = 0,4). Rotationsdispersion in Alkohol und Eisessig: P., R.

N-Benzoyl-d-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{17}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CO} \cdot C_6H_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ (S. 286).

$[\alpha]_D^{25}$: -329° (Alkohol; c = 0,5); Rotationsdispersion in Alkohol: POPE, READ, *Soc.* 97, 2206.

c) **Links-drehendes Tetrahydrochinaldin, l-Tetrahydrochinaldin** $C_{10}H_{13}N =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ (S. 286). $[\alpha]_D^{25}$: -60,0° (unverdünnt); Rotationsdispersion: POPE,

READ, *Soc.* 97, 2203. — $C_{10}H_{13}N + HCl + H_2O$. $[\alpha]_D^{25}$: -66,7° (Wasser; c = 0,4; auf das Hydrat bezogen). Rotationsdispersion in Wasser: P., R. — Salz der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln. F: 218—220°. $[\alpha]_D^{25}$: +32,2° (Wasser; c = 0,7). Rotationsdispersion in Wasser: P., R. Das Drehungsvermögen in alkoh. Lösung nimmt mit der Zeit zu. — Salz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure $C_{10}H_{13}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. $[\alpha]_D^{25}$: -87,2° (Wasser; c = 0,7). Rotationsdispersion in Wasser: P., R. Das Drehungsvermögen in alkoh. Lösung nimmt mit der Zeit zu.

3-[l-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher $C_{21}H_{37}ON =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH} \cdot C_{10}H_{14}O) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ B. Aus l-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-d-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* 103, 1518). — Schwach blaugrüne Tafeln

(aus Petroläther). Rhombisch (HUTCHINSON). F: 111,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{25}$: +741° (Alkohol; c = 0,4). Rotationsdispersion in Alkohol: P., R.

3 - [1 - Tetrahydrochinaldinomethylen] - 1 - campher $C_{21}H_{27}ON =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \text{ ————— } CH_2 \diagdown \\ | \\ N(CH \cdot C_{10}H_{14}O) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 1-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-1-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* 103, 1517). — Nadeln. F: 81°. $[\alpha]_D^{25}$: +134° (Alkohol; c = 0,4); Rotationsdispersion in Alkohol: P., R.

3 - [1 - Tetrahydrochinaldinomethylen] - dl - campher $C_{21}H_{27}ON =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \text{ ————— } CH_2 \diagdown \\ | \\ N(CH \cdot C_{10}H_{14}O) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 1-Tetrahydrochinaldin und 3-Oxymethylen-dl-campher in Alkohol + Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* 103, 1520). Aus äquimolekularen Mengen 3-[1-Tetrahydrochinaldinomethylen]-d-campher und 3-[1-Tetrahydrochinaldinomethylen]-l-campher in Petroläther (P., R.). — Prismen (aus Petroläther). Monoklin spheonoidisch (HUTCHINSON). F: 83,5°. $[\alpha]_D^{25}$: +444° (Alkohol; c = 0,3).

N-Benzoyl-1-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{17}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \text{ ————— } CH_2 \diagdown \\ | \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 287).

$[\alpha]_D^{25}$: +330° (Alkohol; c = 0,6); Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig: POPE, READ, *Soc.* 97, 2206; POPE, WINMILL, *Soc.* 101, 2311, 2318; PATTERSON, *Soc.* 109, 1179.

N - [2 - Nitro - benzoyl] - 1 - tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{15}O_3N_2 =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \text{ ————— } CH_2 \diagdown \\ | \\ N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 1-Tetrahydrochinaldin und 2-Nitro-benzoylchlorid in alkal. Lösung (POPE, WINMILL, *Soc.* 101, 2311, 2318). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton. $[\alpha]_D^{25}$: +17,1° (Alkohol; c = 1), —58,4° (Benzol; c = 1), +30,0° (Eisessig; c = 1) (P., W.). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; ARMSTRONG, WALKER, *C.* 1913 II, 492; PATTERSON, *Soc.* 109, 1179.

N - [3 - Nitro - benzoyl] - 1 - tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{15}O_3N_2 =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \text{ ————— } CH_2 \diagdown \\ | \\ N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 1-Tetrahydrochinaldin und 3-Nitro-benzoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* 101, 2311, 2319). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. $[\alpha]_D^{25}$: +241,6° (Alkohol; c = 1), +229,4° (Benzol; c = 1), +250,4° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* 109, 1179.

N - [4 - Nitro - benzoyl] - 1 - tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{15}O_3N_2 =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \text{ ————— } CH_2 \diagdown \\ | \\ N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 1-Tetrahydrochinaldin und 4-Nitro-benzoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* 101, 2312, 2319). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 110°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{25}$: +369,6° (Alkohol; c = 1), +320,6° (Benzol; c = 1), +380° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* 109, 1179.

N-p-Toluyyl-1-tetrahydrochinaldin $C_{18}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \text{ ————— } CH_2 \diagdown \\ | \\ N(CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$

B. Aus 1-Tetrahydrochinaldin und p-Toluyylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* 101, 2313, 2320). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{25}$: +334° (Alkohol; c = 1), +251,5° (Benzol; c = 1), +371° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* 109, 1179.

N-α-Naphthoyl-1-tetrahydrochinaldin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \text{ ————— } CH_2 \diagdown \\ | \\ N(CO \cdot C_{10}H_7) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B.

Aus 1-Tetrahydrochinaldin und α-Naphthoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* 101, 2316, 2322). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°. $[\alpha]_D^{25}$: +396° (Alkohol; c = 1), +338° (Benzol; c = 1), +397° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* 109, 1179.

N-β-Naphthoyl-1-tetrahydrochinaldin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \text{ ————— } CH_2 \diagdown \\ | \\ N(CO \cdot C_{10}H_7) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B.

Aus 1-Tetrahydrochinaldin und β-Naphthoylchlorid in verd. Natronlauge (POPE, WINMILL,

Soc. 101, 2317, 2322). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: +339,3° (Alkohol; c = 0,4), +256° (Benzol; c = 1), +374° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* 109, 1179.

N - [3-Nitro-benzolsulfonyl]-1-tetrahydrochinaldin $C_{16}H_{15}O_4N_2S$ =

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$ B. Aus 1-Tetrahydrochinaldin und 3-Nitro-benzolsulfochlorid in Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* 101, 2315, 2321). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Die gesättigte alkoholische Lösung enthält bei 20° 1,5% Substanz. $[\alpha]_D^{20}$: -85,4° (Alkohol; c = 0,5), -124° (Benzol; c = 1), -97° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* 109, 1179.

N - p-Toluolsulfonyl-1-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{19}O_2NS$ =

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$ B. Aus 1-Tetrahydrochinaldin und p-Toluolsulfochlorid in Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* 101, 2314, 2320). — Pyramiden (aus Alkohol). F: 109°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: -137° (Alkohol; c = 1), -134° (Benzol; c = 1), -122° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* 109, 1179.

N - [3-Nitro-4-methyl-benzolsulfonyl]-1-tetrahydrochinaldin $C_{17}H_{18}O_4N_2S$ =

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2) \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$ B. Aus 1-Tetrahydrochinaldin und 3-Nitro-4-methyl-benzolsulfochlorid in Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* 101, 2316, 2321). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 125°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: -48,7° (Alkohol; c = 0,5), -21° (Benzol; c = 1), -27° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; ARMSTRONG, WALKER, *C.* 1913 II, 492; PATTERSON, *Soc.* 109, 1179.

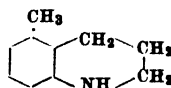
N - α -Naphthalinsulfonyl-1-tetrahydrochinaldin $C_{20}H_{19}O_2NS$ =

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$ B. Aus 1-Tetrahydrochinaldin und α -Naphthalinsulfochlorid in Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* 101, 2317, 2323). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Die farblose Lösung in Aceton wird schnell gelb. $[\alpha]_D^{20}$: +103,9° (Alkohol; c = 0,4), +75° (Benzol; c = 1), +89° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* 109, 1179.

N - β -Naphthalinsulfonyl-1-tetrahydrochinaldin $C_{20}H_{19}O_2NS$ =

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$ B. Aus 1-Tetrahydrochinaldin und β -Naphthalinsulfochlorid in Natronlauge (POPE, WINMILL, *Soc.* 101, 2317, 2323). — Blättchen (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: -226° (Alkohol; c = 1), -232° (Benzol; c = 1), -206,5° (Eisessig; c = 1). Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton: P., W.; PATTERSON, *Soc.* 109, 1179.

4. **5-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2.4-Dichlor-5-methyl-chinolin mit Zinn und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, THIEME, *B.* 52, 1087). — Flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{10}H_{13}N + HCl$. Nadeln und Blätter. F: 238—240°. Ziemlich schwer löslich. Die wäßr. Lösung gibt mit Kaliumdichromat und Salzsäure eine purpurviolette Färbung, die beim Erwärmen in Braungelb umschlägt.

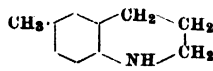


1-{ δ -Oxo- γ -[5-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(1)]- β , ζ -heptadienyliden}-5-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{23}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4N(OH) \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot NC_6H_4 \cdot CH_3$. B. Das Perchlorat entsteht aus 2 Mol 5-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 1 Mol β -[Furyl-(2)]-acrolein in Gegenwart von Überchlorsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] 88, 217). — Perchlorat. Blau. F: 126°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K.

1-Nitroso-5-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_{13}ON_2$ =

$CH_3 \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(NO) \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$ B. Aus dem Hydrochlorid des 5-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins bei der Einw. von Natriumnitrit in Wasser (GABRIEL, THIEME, *B.* 52, 1087). — Prismen (aus Alkohol). F: 69—70°.

5. **6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Tetrahydro-p-toluchinolin** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 287). Kondensiert sich mit Mesoxalsäurediäthylester zu 5-Methyl-1.7-trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3371) (MARTINET, *C. r.* 166, 998; *A. ch.* [9] 11, 66).



1.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot \begin{matrix} CH_3-CH_3 \\ N(CH_3) \cdot CH_3 \end{matrix}$. B.

Aus 1.6-Dimethyl-chinoliniumjodid durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (v. BRAUN, AUST, *B.* 49, 509). — Blau fluoreszierende Flüssigkeit. Kp_{760} : 264—265°; Kp_{14} : 130°. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure 1.6-Dimethyl-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Hauptprodukt) und 1.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(8) (v. BRAUN, *B.* 49, 1108). — Chloroplatinat. F: 175° (v. B., AU.). Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. F: 152° (v. B., AU.). Schwer löslich in Alkohol.

1.1.6-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ON =$

$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot \begin{matrix} CH_3-CH_3 \\ N(CH_3)_3(OH) \cdot CH_3 \end{matrix}$. Das Chlorid liefert bei der Einw. von Natriumamalgam Dimethyl-[γ -m-tolyl-propyl]-amin (v. BRAUN, AUST, *B.* 49, 510). — Jodid $C_{11}H_{18}N \cdot I$. Krystalle. F: 224°; schwer löslich in Alkohol (v. B., AU., *B.* 49, 509).

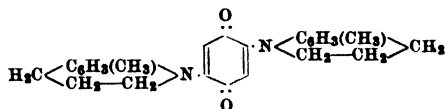
1-Benzoyl-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{17}H_{17}ON =$

$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot \begin{matrix} CH_3-CH_3 \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Aus 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* 46, 1271). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 78°. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120—140° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser N-Benzoyl-4-methyl-2-[γ -chlor-propyl]-anilin.

1-{ ϵ -[6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(1)]- β , δ -pentadienyliden]-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{23}H_{30}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N(OH) : CH : CH : CH : CH : CH : NC_6H_5 \cdot CH_3$. — Bromid $C_{23}H_{30}N_2 \cdot Br$. B. Aus 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] 85, 381). Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 206°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] 85, 359. Färbt tannierte Baumwolle scharlachrot.

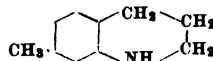
1-{ δ -Oxo- η -[6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(1)]- β , ζ -heptadienyliden]-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{27}H_{34}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N(OH) : CH : CH : CH : CO \cdot CH_3 : CH : CH : NC_6H_5 \cdot CH_3$. B. Das Perchlorat entsteht aus 2 Mol 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 1 Mol β -[Furyl-(2)]-acrolein in Gegenwart von Überchlorsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] 88, 217). — Perchlorat $C_{27}H_{32}ON_2 \cdot ClO_4 + aq(?)$. F: 132°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Absorptionsspektrum in Alkohol: K. Liefert beim Kochen mit Eisessig unter Abspaltung von 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin 1-[γ -Furyl-(2)-allyliden]-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd (s. u.).

2.5-Bis-[6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(1)]-benzochinon-(1.4) $C_{26}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Chinon in siedendem Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* 44, 3618). — Grün glänzende dunkle Würfel (aus Toluol). F: 197°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Ligroin, leicht in Chloroform und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.



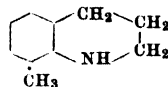
1-[γ -Furyl-(2)-allyliden]-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot N(OH) : CH : CH : CH : C_6H_5O$. B. Das Perchlorat entsteht aus äquimolekularen Mengen 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und β -[Furyl-(2)]-acrolein in Gegenwart von Überchlorsäure in Alkohol unter Kühlung (KÖNIG, *J. pr.* [2] 88, 220). Aus 1-{ δ -Oxo- η -[6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(1)]- β , ζ -heptadienyliden]-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumperchlorat (s. o.) durch Kochen mit Eisessig (K.). — Perchlorat $C_{17}H_{18}ON \cdot ClO_4$. Gelbe und rote Nadeln (aus Eisessig). F: 204°. Bei längerem Erhitzen auf 140—160° gehen die gelben Nadeln größtenteils in die roten über.

6. **7-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Tetrahydro-m-toluchinolin** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 288). B. Aus 7-Methyl-chinolin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] 85, 381). — Kp_{18} : 143°.



1- $\{\epsilon$ -[7-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(1)]- β,δ -pentadienyliden}-7-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{25}H_{30}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4N(OH):CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NC_6H_4 \cdot CH_3$. — Bromid $C_{25}H_{30}N_2 \cdot Br$. B. Aus 7-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 382). Rote Blättchen (aus Aceton). F: 205°. Leicht löslich in Alkohol. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 359. Färbt tannierte Baumwolle orangefarbt.

7. 8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Tetrahydro-o-toluchinolin $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel.



1.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, N-Methyl-tetrahydro-o-toluchinolin $C_{11}H_{15}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ N(CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}$ (S. 288). B. Aus der Dimethylsulfat-Verbindung des 8-Methyl-chinolins (S. 152) durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung (FREUND, GAUFF, *Ar.* **256**, 48). — Kp: 247—248° (F., G.), Kp₇₆₀: 247—248°; Kp₂: 127° (v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 509). — Einw. von Methanol und Salzsäure: F., G. Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure 1.8-Dimethyl-6-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (v. BRAUN, *B.* **49**, 1107). — Chloroplatinat. F: 208° (v. B., AU.), 211° (F., G.). Schwer löslich in heißem Wasser (v. B., AU.). — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Rote Blättchen. F: 156° (Zers.) (v. B., AU.; F., G.).

1.1.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \end{matrix}$. Das Chlorid liefert bei der Einw. von Natriumamalgam Dimethyl-[γ -m-tolyl-propyl]-amin (v. BRAUN, AUST, *B.* **49**, 510). — Jodid $C_{12}H_{19}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 189°.

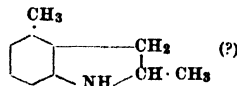
1-Benzoyl-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{17}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Aus 8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 1272). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100°. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150° bis 160° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser N-Benzoyl-2-methyl-6-[γ -chlor-propyl]-anilin.

1- $\{\epsilon$ -[8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(1)]- β,δ -pentadienyliden}-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{25}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_4N(OH):CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NC_6H_4(CH_3)_2$. — Bromid $C_{25}H_{30}N_2 \cdot Br$. B. Aus 8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 382). Krystallpulver. Sintert bei 75°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 359. Färbt tannierte Baumwolle oliv.

8. 2.3-Dimethyl-2.3-dihydro-indol, 2.3-Dimethyl-indolin, α,β -Dimethyl-indolin $C_{10}H_{13}N = C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH(CH_3) \\ | \\ NH \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_3$.

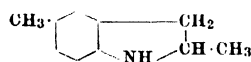
1- $\{\epsilon$ -[2.3-Dimethyl-indolyl-(1)]- β,δ -pentadienyliden}-2.3-dimethyl-indoliniumhydroxyd $C_{25}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_4N(OH):CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NC_6H_4(CH_3)_2$. — Bromid $C_{25}H_{30}N_2 \cdot Br$. B. Aus 2.3-Dimethyl-indolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 380). Rotes Krystallpulver (aus Aceton). F: 188°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Aceton. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 358. Färbt tannierte Baumwolle rot.

9. 2.4(?) - Dimethyl-2.3-dihydro-indol, 2.4(?) - Dimethyl-indolin $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2.4(?) - Dimethyl-indol mit Zinn und Salzsäure (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 379). — Gelbes Öl. Kp: 237—239°.



1- $\{\epsilon$ -[2.4(?) - Dimethyl-indolyl-(1)]- β,δ -pentadienyliden}-2.4(?) - dimethyl-indoliniumhydroxyd $C_{25}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_4N(OH):CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NC_6H_4(CH_3)_2$. — Bromid $C_{25}H_{30}N_2 \cdot Br$. B. Aus 2.4(?) - Dimethyl-indolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 379). Grünglänzendes, rotes Krystallpulver (aus Aceton). Sintert bei 95°; F: 105°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 358. Färbt tannierte Baumwolle rot.

10. **2.5-Dimethyl-2.3-dihydro-indol, 2.5-Dimethyl-indolin** $C_{10}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2.5-Dimethyl-indol (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 378). — Gelbes Öl. Kp: 235—237°. — Chloroplatinat. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 208°.



1-{ ϵ -[2.5-Dimethyl-indolinyl-(1)]- β . δ -pentadienyliden}-2.5-dimethyl-indolinium-hydroxyd $C_{25}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_8N(OH):CH:CH:CH:CH:CH:NC_6H_8(CH_3)_2$. — Bromid $C_{25}H_{30}N_2 \cdot Br$. B. Aus 2.5-Dimethyl-indolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 378). Blaurote Krystalle (aus Aceton). F: 145°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B.; *J. pr.* [2] **85**, 358. Färbt tannierte Baumwolle rot.

4. Stammkerne $C_{11}H_{15}N$.

1. **γ -Phenyl-pentamethylenimin, 4-Phenyl-piperidin, γ -Phenyl-piperidin** $C_{11}H_{15}N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C - NH - CH_2 \end{matrix}$ (S. 291). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der Lösungen in neutralem und angesäuertem Alkohol: PURVIS, *Soc.* **103**, 2284, 2292.

2. **2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{11}H_{15}N =$

$C_6H_4 \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ NH - CH \cdot CH_3 \end{matrix}$ (S. 292). Das bei der Reduktion von 2.4-Dimethyl-chinolin mit Natrium und Alkohol entstehende Produkt ist ein Gemisch von dl-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 112) und Iso-dl-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 112) (THOMAS, *Soc.* **101**, 725). Durch Kochen mit α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure in verd. Alkohol erhält man das entsprechende Salz des d-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins, aus dem Filtrat das Salz des Iso-1.2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins; das nach Abtrennung dieser Salze und Behandlung mit Bariumhydroxyd zurückbleibende Basengemisch kann man mit α -Brom-[l-campher]- π -sulfonsäure in 1.2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Iso-d-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin spalten.

a) **Rechtsdrehendes 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, d-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4 \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ NH - CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. s. oben. — Kp: 251—254° (THOMAS, *Soc.* **101**, 727). D_4^{20} : 1,0009. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +60,1° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{25}$: +57° (Alkohol; c = 1—4). — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft dunkel. — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 226°. Leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform. $[\alpha]_D^{25}$: +84,4° (Wasser; c = 0,5); $[\alpha]_D^{25}$: +91,4° (Alkohol; c = 0,4). — α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsaures Salz $C_{11}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 119°, F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, mäßig in Wasser und Essigester. $[\alpha]_D^{25}$: +85° (Wasser; c = 1), +99° (Alkohol; c = 1); Drehungsvermögen in anderen Lösungsmitteln: TH.

1-Benzoyl-d-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{matrix} CH(CH_3) - CH_2 \\ | \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Aus d-2.4-Dimethyl-tetrahydrochinolin und Benzoylchlorid in Natronlauge (THOMAS, *Soc.* **101**, 729). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther. $[\alpha]_D^{25}$: —313° (Benzol; c = 1), —380° (Alkohol; c = 0,5); Drehungsvermögen in anderen Lösungsmitteln: TH.

b) **Links-drehendes 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, l-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4 \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ NH - CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. s. oben. — D_4^{20} : 1,0008 (THOMAS, *Soc.* **101**, 732). $[\alpha]_D^{20}$: —57,2° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{25}$: —56° (Alkohol; c = 1—3). — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Krystallpulver. F: 226°. $[\alpha]_D^{25}$: —81,5° (Wasser; c = 0,6), —93° (Alkohol; c = 1). — α -Brom-[l-campher]- π -sulfonsaures Salz. $[\alpha]_D^{25}$: —86° (Wasser; c = 1), —98° (Alkohol; c = 1); Drehungsvermögen in anderen Lösungsmitteln: TH., *Soc.* **101**, 732.

1-Benzoyl-l-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{matrix} CH(CH_3) - CH_2 \\ | \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. Tafeln. F: 98—99° (THOMAS, *Soc.* **101**, 732). $[\alpha]_D^{25}$: +314° (Benzol; c = 1), +378° (Alkohol; c = 4); Drehungsvermögen in anderen Lösungsmitteln: TH.

c) *Inaktives 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, dl-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin* $C_{11}H_{15}N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Aus äquimolekularen Mengen d- und l-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (THOMAS, Soc. 101, 733). — Hydrochlorid. Krystallpulver. F: 220—222°.

1-Benzoyl-dl-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH(CH}_3\text{)} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{N(CO} \cdot C_6H_5\text{)} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Aus dl-2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (THOMAS, Soc. 101, 726). Aus äquimolekularen Mengen 1-Benzoyl-d- und 1-Benzoyl-l-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (TH., Soc. 101, 733). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aceton, Chloroform und Essigester.

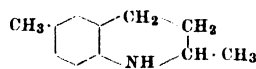
d) *Rechtsdrehendes Iso-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Iso-d-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin* $C_{11}H_{15}N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. s. S. 111. — Gelbliches Öl. Kp: 244—246° (THOMAS, Soc. 101, 733). D_4^{20} : 1,0044. $[\alpha]_D^{20}$: +18,2° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +18,5° (Alkohol; c = 2). — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Krystallpulver. F: 178—180°. $[\alpha]_D^{20}$: +5,1° (Wasser; c = 1). — α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsaures Salz $C_{11}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Würfel. F: 176—178°. $[\alpha]_D^{20}$: —55° (Wasser; c = 1).

e) *Links-drehendes Iso-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Iso-l-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin* $C_{11}H_{15}N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{NH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. s. S. 111. — Kp: 243—244° (THOMAS, Soc. 101, 730). D_4^{20} : 1,0063. $[\alpha]_D^{20}$: —18,0° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: —17,6° (Alkohol; c = 1). — $C_{11}H_{15}N + HCl$. Krystallpulver. F: 178—180°. $[\alpha]_D^{20}$: —5,1° (Wasser; c = 2). — α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsaures Salz $C_{11}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Würfel (aus sehr verd. Alkohol). F: 176—178°. $[\alpha]_D^{20}$: +55,7° (Wasser; c = 1).

1-Benzoyl-iso-l-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH(CH}_3\text{)} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{N(CO} \cdot C_6H_5\text{)} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Aus Iso-l-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (THOMAS, Soc. 101, 731). — Würfel (aus Alkohol). F: 90°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther. Ist in alkoh. Lösung optisch inaktiv.

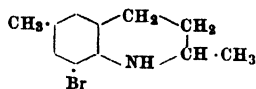
f) *Inaktives Iso-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Iso-dl-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin* $C_{11}H_{15}N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{NH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Aus äquimolekularen Mengen Iso-d- und Iso-l-2.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (THOMAS, Soc. 101, 734). — Kp: 246°.

3. *2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin* $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. dl-Form (S. 293). B. Aus 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Erhitzen für sich oder mit Säuren, neben 2.6-Dimethyl-chinolin (JONES, EVANS, Soc. 99, 338; vgl. EDWARDS, GARROD, JONES, Soc. 101, 1380). — Reagiert mit Mesoxalsäure-diäthylester analog Tetrahydrochinolin (S. 94) (MARTINET, C. r. 166, 998; A. ch. [9] 11, 66).



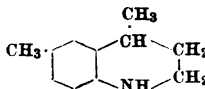
1-{ ϵ -[2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoly]-1)- β,δ -pentadienyliden}-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{27}H_{34}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_8N(OH):CH:CH:CH:CH:NC_6H_4(CH_3)_2$. — Bromid $C_{27}H_{32}N_2 \cdot Br$. B. Aus 2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, J. pr. [2] 85, 383). Rote Nadeln mit 1 H_2O (aus Aceton). F: 126°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., J. pr. [2] 85, 360. Färbt tannierte Baumwolle orangerot.

8-Brom-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{14}NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 8-Brom-4-oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Kochen mit Mineralsäuren, neben 8-Brom-2.6-dimethyl-chinolin und wenig 2.6-Dimethyl-chinolin (GARROD, JONES, EVANS, Soc. 101, 1392).



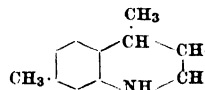
1-Benzoyl-8-brom-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{18}ONBr =$
 $CH_3 \cdot C_6H_4Br \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ | \quad | \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$ Krystalle (aus Alkohol). F: 143—144° (GABROD, JONES, EVANS, Soc. 101, 1392).

4. 4.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2-Oxy-4.6-dimethyl-chinolin mit Natrium und siedendem Alkohol (EWINS, KING, Soc. 103, 111). — Kp_{760} : 254—256°; Kp_{15} : 135—137°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe, die über Blau in Grün übergeht. — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_5O_7N_3$. Tafeln (aus Benzol). F: 116—117°. — Pikrolonat $C_{11}H_{15}N + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 204—205°.



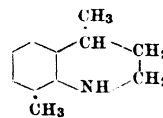
1-Benzoyl-4.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON =$
 $CH_3 \cdot C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup CH(CH_3) \diagdown \\ | \quad | \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \end{array}$ B. Aus 4.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (EWINS, KING, Soc. 103, 111). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 109—110°.

5. 4.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2-Oxy-4.7-dimethyl-chinolin mit Natrium und siedendem Alkohol (EWINS, KING, Soc. 103, 110). — Kp_{760} : 268—270°; Kp_{15} : 136—138°. Flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die auf Zusatz von konz. Salpetersäure in Rotbraun übergeht. — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_5O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155—156°.



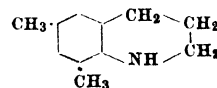
1-Benzoyl-4.7-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON =$
 $CH_3 \cdot C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup CH(CH_3) \diagdown \\ | \quad | \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \end{array}$ B. Aus 4.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (EWINS, KING, Soc. 103, 110). — Blättchen (aus Petroläther). F: 84° bis 85°.

6. 4.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2-Oxy-4.8-dimethyl-chinolin mit Natrium und Alkohol (EWINS, KING, Soc. 103, 108). — Kp_{760} : 256—258°; Kp_{15} : 133—134°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr schwer löslich in Wasser. — Gibt in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Salpetersäure eine tief orangefarbene Färbung. — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_5O_7N_3$. Orangegelbe Prismen. F: 160°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.



1-Benzoyl-4.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON =$
 $CH_3 \cdot C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup CH(CH_3) \diagdown \\ | \quad | \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \end{array}$ B. Aus 4.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (EWINS, KING, Soc. 103, 109). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 104° bis 105°.

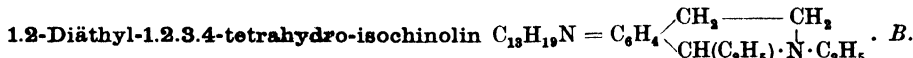
7. 6.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (α -Cytosolidin) $C_{11}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (S. 294). B. Durch Reduktion von 6.8-Dimethyl-chinolin mit Natrium und Alkohol (EWINS, Soc. 103, 103; SPÄTH, M. 40, 120). Durch Reduktion von 2-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin mit Natrium und Alkohol (FREUND, B. 37, 20; SP.). In geringer Menge beim Erhitzen von Cytisin (Syst. No. 3567) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 225—230° (E., Soc. 103, 101). — Kp_{11} : 137° (E.). Flüchtig mit Wasserdampf (E.; SP.). — $2C_{11}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 216° (F.), 214—215° (Zers.) (SP.). — Pikrat. Orangegelbe Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 147—148° (E.).



1.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{14}H_{17}N = (CH_3)_3C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ | \quad | \\ N(CH_3) \cdot CH_2 \end{array}$

B. Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von 6.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Methyljodid (EWINS, Soc. 103, 104). — $C_{14}H_{17}N + HI$. Prismen (aus Methanol + Äther). F: 164—165°.

1-Benzoyl-6.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{19}ON =$
 $(CH_3)_2C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ | \quad | \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \end{array}$ B. Aus 6.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (EWINS, Soc. 103, 104). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 103°.



Durch Reduktion von 1.2-Diäthyl-1.2-dihydro-isochinolin mit Zinn und Salzsäure (WEDEKIND, BANDAÜ, A. 401, 334). — K_{p18} : 122°. — Pikrat $C_{13}H_{19}N + C_6H_5O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle. Triklin pinakoidal (Fock; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 809). Zersetzt sich bei 106–108°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

1.2.2-Triäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}(C_2H_5) \cdot \text{N}(C_2H_5)_2 \cdot \text{OH} \end{array}$. B. Das Jodid entsteht aus 1.2-Diäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Äthyljodid (WEDEKIND, BANDAÜ, A. 401, 349). — Jodid $C_{15}H_{24}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 162–164°.

2-Propyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{14}H_{21}N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}(C_2H_5) \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$. B. Man setzt N-Propyl-isochinoliniumjodid mit Äthylmagnesiumjodid um und reduziert das Reaktionsprodukt (2-Propyl-1-äthyl-1.2-dihydro-isochinolin) mit Zinn und Salzsäure (WEDEKIND, BANDAÜ, A. 401, 346). — Gelbliches, fluoreszierendes Öl. K_{p25} : 140°. — Pikrat $C_{14}H_{21}N + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 150–152°.

1.2-Diäthyl-2-allyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{25}ON = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}(C_2H_5) \cdot \text{N}(C_2H_5)(CH_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2) \cdot \text{OH} \end{array}$. B. Ein Gemisch zweier diastereoisomerer Jodide entsteht aus 1.2-Diäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Allyljodid; die beiden Jodide werden durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, in dem das α -Jodid schwerer löslich ist, getrennt (WEDEKIND, BANDAÜ, A. 401, 342). — α -Jodid $C_{16}H_{24}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (Fock). Zersetzt sich bei 192°. — β -Jodid $C_{16}H_{24}N \cdot I$. Krystallbüschel (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 153°.

2-Propyl-2-allyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{27}ON = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}(C_2H_5) \cdot \text{N}(CH_2 \cdot C_2H_5)(CH_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2) \cdot \text{OH} \end{array}$. B. Das Jodid entsteht aus 2-Propyl-1-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Allyljodid (WEDEKIND, BANDAÜ, A. 401, 346). — Jodid $C_{17}H_{26}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 170–172°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

1.2-Diäthyl-2-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{20}H_{27}ON = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{CH}(C_2H_5) \cdot \text{N}(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot \text{OH} \end{array}$. B. Ein Gemisch zweier diastereoisomerer Bromide bzw. Jodide entsteht aus 1.2-Diäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Benzylbromid bzw. Benzyljodid (WEDEKIND, BANDAÜ, A. 401, 335, 340). Die Jodide entstehen auch aus den [d-Campher]- β -sulfonaten (s. unten) durch Einw. von Kaliumjodid-Lösung (W., B., A. 401, 340). Ein Chlorid entsteht aus den beiden Jodiden durch Schütteln mit Silberchlorid (W., B., A. 401, 342). Trennung der Bromide durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, in dem das α -Bromid schwerer löslich ist, Trennung der Jodide durch Auslesen. — Chlorid. Zersetzt sich bei 223–224°. — α -Bromid $C_{20}H_{26}N \cdot Br$ (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol). Monoklin (Fock). Zersetzt sich bei 215°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Essigester. — β -Bromid $C_{20}H_{26}N \cdot Br$. Krystallpulver (aus verd. Alkohol oder aus Alkohol + Äther). Monoklin(?) (Fock). Zersetzt sich bei 195°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton und Essigester. — α -Jodid $C_{20}H_{26}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (Fock; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 814). Zersetzt sich bei 195°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton. — β -Jodid $C_{20}H_{26}N \cdot I$. Blättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Fock; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 814). Zersetzt sich bei 195°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton. Färbt sich an der Luft allmählich gelb. — $2C_{20}H_{26}N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrot. Zersetzt sich bei 194°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Salze der [d-Campher]- β -sulfonsäure $C_{20}H_{26}N \cdot C_{10}H_{16}O_4S$. α -Form. B. Aus dem α -Bromid und dem Silbersalz der [d-Campher]- β -sulfonsäure durch Erwärmen in Essigester (W., B.). Krystalle. Zersetzt sich bei 168–170°. $[\alpha]_D^{20}$: +10,5° (Wasser; c = 1). β -Form. B. Aus dem β -Bromid und dem Silbersalz der [d-Campher]- β -sulfonsäure durch Erwärmen in Essigester (W., B.). Zersetzt sich bei 105°. $[\alpha]_D^{20}$: +10,6° (Wasser; c = 3). — Salze der α -Brom-

[d-campher]- π -sulfonsäure $C_{20}H_{26}N \cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$. α -Form. *B.* Aus dem α -Bromid und dem Silbersalz der α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure durch Erwärmen in Essigester (W., B.). Krystalle (aus Essigester + Alkohol). Monoklin sphenoidisch (Fock; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 814). Zersetzt sich bei 185—187°. $[\alpha]_D^{20}$: +46,1° (sehr verd. Alkohol; $c = 1$). β -Form. *B.* Aus dem β -Bromid und dem Silbersalz der α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure durch Erwärmen in Essigester (W., B.). Krystalle (aus Essigester + Alkohol). Monoklin sphenoidisch (Fock; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 814). Zersetzt sich bei 213°. $[\alpha]_D^{20}$: +46,9° (Wasser; $c = 2$).

[1-Äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoly(2)-essigsäure-[1-menthylester]-hydroxyäthylat, 1-Menthylester des 2-Carboxymethyl-1.2-diäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyds $C_{25}H_{41}O_3N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(C_2H_5) \cdot \text{N}(\text{OH})(C_2H_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot C_{10}H_{19} \end{array}$

B. Ein Gemisch von vier stereoisomeren Jodiden entsteht aus 1.2-Diäthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Jodessigsäure-1-menthylester; die Jodide werden durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt (WEDEKIND, BANDAU, *A.* 404, 327). — α -Jodid $C_{25}H_{40}O_3N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (*Groth, Ch. Kr.* 5, 812). Zersetzt sich bei 201—203°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —35,9° (Alkohol, $c = 2$; Chloroform, $c = 3$). Beim Schütteln der methylalkoholischen Lösung mit feuchtem Silberoxyd entsteht ein in Wasser rechtsdrehendes Betain. — β -Jodid $C_{25}H_{40}O_3N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (*Groth, Ch. Kr.* 5, 812). Zersetzt sich bei 195°. Leichter löslich in Alkohol und Aceton als das α -Jodid, schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —31° (Alkohol; $c = 1$), —29,6° (Chloroform; $c = 4$). Beim Schütteln der methylalkoholischen Lösung mit feuchtem Silberoxyd entsteht ein in Wasser linksdrehendes Betain. — γ -Jodid $C_{25}H_{40}O_3N \cdot I$. Tafeln (aus Alkohol). Monoklin sphenoidisch (*Groth, Ch. Kr.* 5, 813). Zersetzt sich bei 162°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —27,2° (Alkohol; $c = 1-3$), —25° (Chloroform; $c = 3$). Beim Schütteln der methylalkoholischen Lösung mit feuchtem Silberoxyd entsteht ein in Wasser linksdrehendes Betain. — δ -Jodid $C_{25}H_{40}O_3N \cdot I(?)$. Zersetzt sich bei 194—195°. Leicht löslich in Alkohol.

9. **2-Methyl-3-äthyl-2.3-dihydro-indol, 2-Methyl-3-äthyl-indolin, α -Methyl- β -äthyl-indolin** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}(C_2H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus α -Methyl- β -äthyl-indol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] 85, 380). — Gelbes Öl. Kp: 251—252°.

1-{ ϵ -[2-Methyl-3-äthyl-indolinyl-(1)]- β , δ -pentadienyliden]-2-methyl-3-äthyl-indoliniumhydroxyd $C_7H_{34}ON_2 = (C_2H_5)(CH_3)C_6H_4N(OH) : CH : CH : CH : CH : NC_6H_4(CH_3) \cdot C_2H_5$. — Bromid $C_{27}H_{38}N_2 \cdot Br$. *B.* Aus 2-Methyl-3-äthyl-indolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] 85, 380). Grüne Krystalle (aus Aceton). F: 115°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Eisessig, Aceton und Essigester mit roter Farbe. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] 85, 358. Färbt tannierte Baumwolle rot.

10. **2.3.3-Trimethyl-dihydroindol, 2.3.3-Trimethyl-indolin, α , β , β -Trimethyl-indolin** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$.

1.1.2.3.3-Pentamethyl-indoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ (*S.* 295). Das Chlorid liefert bei der Einw. von Natrium-amalgam 1.2.3.3-Tetramethyl-indolin (Hauptprodukt) und N,N-Dimethyl-2-tert.-amyl-anilin (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, *B.* 49, 2620).

5. Stammkerne $C_{13}H_{17}N$.

1. α -Methyl- α' -phenyl-pentamethylenimin, 2-Methyl-6-phenyl-piperidin.
 α -Methyl- α' -phenyl-piperidin $C_{13}H_{17}N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \end{array}$

1-Äthyl-dl-2-methyl-6-phenyl-piperidin $C_{14}H_{21}N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 - CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot N(C_2H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$

B. Aus dl-2-Methyl-6-phenyl-piperidin durch Kochen mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd (SCHOLTZ, *B.* 43, 2125). — Kp: 258°. D_4^{20} : 0,9520.

$\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. B. Aus 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydro-chinolin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (v. BRAUN, AUST, B. 47, 3026; vgl. FREUND, KESSLER, J. pr.

[2] 98, 245, 247; MEISENHEIMER, SCHÜTZE, *B.* 56 [1923], 1354, 1362) oder, in besserer Ausbeute, bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (M., SCH., *B.* 56, 1358). — Kp: 272—276° (F., K.); Kp₂₀: 151—157° (v. B., AU.); Kp₁₀: 144,5° (M., SCH.). Flüchtig mit Wasserdampf (v. B., AU.; M., SCH.). — Pikrat C₁₃H₁₉N + C₆H₅O₇N₃. Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 120° (v. B., AU.), 123° (M., SCH.).

1.1-Dimethyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd C₁₄H₂₃ON =

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$ B. Das Jodid entsteht durch Erhitzen von 1-Methyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (MEISENHEIMER, SCHÜTZE, *B.* 56 [1923], 1359; FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] 98, 247). — Jodid C₁₄H₂₃N·I. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 180° und 200° unter Zerfall in Methyljodid und 1-Methyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (M., SCH.; F., K.).

1-Benzoyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin C₁₉H₂₁ON =

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$ B. Aus 2-Propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in Äther durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MEISENHEIMER, SCHÜTZE, *B.* 56 [1923], 1358; v. BRAUN, AUST, *B.* 47, 3027). — Plättchen (aus Alkohol oder Äther). F: 102° (M., SCH.), 97° (v. B., AU.). Unlöslich in Wasser (M., SCH.).

1-Cyan-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin C₁₃H₁₆N₂ =

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$ B. Aus 1-Methyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Erwärmen mit Bromcyan (v. BRAUN, AUST, *B.* 47, 3026). — Gelbliche Flüssigkeit, die bei starkem Abkühlen zu krystallisieren beginnt. Kp₂₀: 201—202°.

4. 8-Propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin C₁₁H₁₇N, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-8-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin C₁₃H₁₉N =

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ B. Durch Reduktion von 1-Methyl-8-propyl-chinoliniumjodid mit Zinn und Salzsäure (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* 51, 1223). — Zeigt in äther. Lösung schwache Fluorescenz. — 2C₁₃H₁₉N + 2HCl + PtCl₄. Tiefrotes Krystallpulver. F: 164°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Tiefrote Krystalle (aus Äther). F: 108—109°. Schwer löslich in Alkohol.

5. 2-Isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin C₁₂H₁₇N =

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$

1-Methyl-2-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin C₁₃H₁₉N =

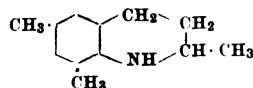
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ B. Durch Reduktion von 1-Methyl-2-isopropyl-1.2-dihydro-chinolin¹⁾ mit Zinn und Salzsäure (FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] 98, 252). — Kp: 265° bis 266°.

1.1-Dimethyl-2-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd C₁₄H₂₃ON =

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ B. Das Jodid entsteht aus 1-Methyl-2-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] 98, 252). — Jodid. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 179° bis 180°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser.

6. 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin

C₁₂H₁₇N, s. nebenstehende Formel (*S.* 299). B. Aus den beiden Formen des 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Erhitzen für sich oder mit Säuren, neben 2.6.8-Trimethyl-chinolin (JONES, EVANS, *Soc.* 99, 335). Durch Reduktion von 2.6.8-Trimethyl-chinolin mit Natrium und Alkohol (J., E.). — Tafeln. F: 50—51°. Kp₇₈₀: 260—261°; Kp₁₄: 142—143°. — C₁₂H₁₇N + HCl. Prismen (aus Wasser). F: 208—209° (J., E.). — Hydrobromid. Prismen. F: 222—223° (J., E.). — Perjodid. Dunkelbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156° (GARROD, J., E.).



¹⁾ Vgl. Anm. S. 132.

Soc. 101, 1394). — Chloroplatinat. Braune Prismen. F: 210° (J., E.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_3N + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96° (G., J., E.). — Pikrat $C_{13}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 179° (J., E.). — Salz einer [d-Campher]-sulfonsäure. Nadeln (aus Aceton). F: 230° (J., E.). — Salz der α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure. Tafeln (aus Aceton). F: 194—195° (J., E.).

1.2.6.8 - Tetramethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{13}H_{19}N$ =

$(CH_3)_2C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Das Hydrojodid entsteht aus 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Methyljodid (JONES, EVANS, Soc. 99, 337). — Kp₇₇₅: 256—257°. — $C_{13}H_{19}N + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 168—169°. — Chloroplatinat. Braune Nadeln. F: 205° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 190—191°.

1 - Benzyl - 2.6.8 - trimethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{19}H_{23}N$ =

$(CH_3)_2C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Das Hydrojodid entsteht aus 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzyljodid (JONES, EVANS, Soc. 99, 338). — $C_{19}H_{23}N + HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 227° (Zers.).

1 - Acetyl - 2.6.8 - trimethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{14}H_{19}ON$ =

$(CH_3)_2C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown N(CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109° (JONES, EVANS, Soc. 99, 337).

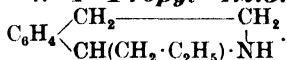
1 - Benzoyl - 2.6.8 - trimethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{19}H_{21}ON$ =

$(CH_3)_2C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. Prismen (aus Alkohol). F: 143° (JONES, EVANS, Soc. 99, 336).

1 - Nitroso - 2.6.8 - trimethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{13}H_{18}ON_2$ =

$(CH_3)_2C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown N(NO) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Natriumnitrit in verd. Säure (GARROD, JONES, EVANS, Soc. 101, 1394). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 68—69°.

7. 1 - Propyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin $C_{12}H_{17}N$ =



2 - Äthyl - 1 - propyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin $C_{14}H_{21}N$ =

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot N \cdot C_2H_5 \end{array}$. B. Man setzt 2-Äthyl-isochinoliniumjodid mit Propylmagnesiumbromid um und reduziert das Reaktionsprodukt mit Zinn und Salzsäure (WEDEKIND, BANDAU, A. 401, 343). — Kp₁₅: 143°. — Pikrat $C_{14}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 810). Zersetzt sich bei 109° bis 110°.

1.2 - Dipropyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin $C_{16}H_{23}N$ =

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$. B. Man setzt 2-Propyl-isochinoliniumjodid mit Propylmagnesiumjodid um und reduziert das Reaktionsprodukt mit Zinn und Salzsäure (WEDEKIND, BANDAU, A. 401, 347). — Kp₁₆: 145°.

2-Äthyl-2-allyl-1-propyl-1.2.3.4 - tetrahydro - isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{27}ON$

$= C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(C_2H_5)(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot OH \end{array}$. B. Ein Gemisch zweier diastereoisomerer Jodide entsteht aus 2-Äthyl-1-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Allyljodid; die beiden Jodide werden durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Alkohol, in dem das α -Jodid schwerer löslich ist, getrennt (WEDEKIND, BANDAU, A. 401, 344). — α -Jodid $C_{17}H_{26}N \cdot I$. Prismen (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 810). Zersetzt sich bei 165—167°. — β -Jodid $C_{17}H_{26}N \cdot I$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 811). Zersetzt sich bei 165—167°. In 50%igem Alkohol ca. 3mal leichter löslich als das α -Jodid.

1.2-Dipropyl-2-allyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{18}H_{29}ON =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2) \cdot \text{OH} \end{array}$ B. Ein Gemisch zweier diastereo-
 isomerer Jodide entsteht aus 1.2-Dipropyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Allyljodid;
 die Jodide werden durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Alkohol getrennt (WEDE-
 KIND, BANDAU, A. 401, 348). — α -Jodid $C_{18}H_{28}N \cdot I$. Prismen (aus verd. Alkohol). Monoklin
 (FOCK; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 811). Zersetzt sich bei 174—175°. — β -Jodid $C_{18}H_{28}N \cdot I$.
 Tafeln (aus verd. Alkohol). Monoklin (FOCK). Zersetzt sich bei 165—167°.

2-Äthyl-2-benzyl-1-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{21}H_{33}ON =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OH} \end{array}$ B. Ein Gemisch zweier diastereoisomerer
 Bromide bezw. Jodide entsteht aus 2-Äthyl-1-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und
 Benzylbromid bezw. Benzyljodid; die beiden Bromide bezw. Jodide werden durch fraktionierte
 Krystallisation aus Alkohol getrennt, in dem das α -Bromid bezw. α -Jodid schwerer löslich
 ist (WEDEKIND, BANDAU, A. 401, 343, 344). — α -Bromid $C_{21}H_{32}N \cdot Br$. Krystalle (aus
 Alkohol). Zersetzt sich bei 204—205°. — α -Jodid $C_{21}H_{32}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Zer-
 setzt sich bei 174°. — β -Bromid $C_{21}H_{32}N \cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich
 bei 187—190°. — β -Jodid $C_{21}H_{32}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 165°
 bis 166°.

1.2-Dipropyl-2-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{22}H_{31}ON =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OH} \end{array}$ B. Das Bromid bezw. Jodid entsteht
 aus 1.2-Dipropyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und Benzylbromid bezw. Benzyljodid (WEDE-
 KIND, BANDAU, A. 401, 347). — Bromid $C_{22}H_{30}N \cdot Br$. Zersetzt sich bei 187°. Leicht löslich
 in Alkohol und Aceton. — Jodid $C_{22}H_{30}N \cdot I$. Zersetzt sich bei 176°.

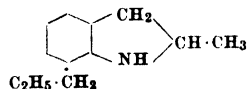
**[1-Propyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolinyl-(2)]-essigsäure-[1-menthylester]-hydr-
 oxyäthylat, 1-Menthylester des 2-Carboxymethyl-2-äthyl-1-propyl-1.2.3.4-tetra-
 hydro-isochinoliniumhydroxyds** $C_{36}H_{43}O_3N =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}) \cdot \text{OH} \end{array}$ B. Ein Gemisch zweier diastereo-
 isomerer Jodide entsteht bei der Einw. von Jodessigsäure-1-menthylester auf 2-Äthyl-1-propyl-
 1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin; man trennt die Jodide durch fraktionierte Krystallisation
 aus Alkohol und Aceton (WEDEKIND, BANDAU, A. 404, 332). — α -Jodid $C_{36}H_{42}O_3N \cdot I$.
 Krystalle. Zersetzt sich bei 182—183°. Schwerer löslich als das β -Jodid. $[\alpha]_D^{20}$: —25,2°
 (Alkohol; c = 2). Liefert beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in Methanol ein in Wasser
 rechtsdrehendes Betain. — β -Jodid $C_{36}H_{42}O_3N \cdot I$. Undeutliche Krystalle. Zersetzt sich
 bei 163—165°. $[\alpha]_D^{20}$: —33° (Alkohol; c = 4). Liefert beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd
 in Methanol ein linksdrehendes Betain.

8. 2-Methyl-7-propyl-dihydroindol, 2-Methyl- 7-propyl-indolin $C_{12}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

1.2-Dimethyl-7-propyl-indolin $C_{14}H_{19}N =$

$C_2H_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6H_5 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ B. Bei der Einw. von



Natriumamalgam auf das Chlormethylat des α_1 -Methyl-lilolidins (S. 133) in Wasser (v. BRAUN,
 HEIDER, WYCZATKOWSKA, B. 51, 1221). — Kp_{15} : 151°. — $2C_{12}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrot.
 F: 177—178°. Kaum löslich in Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{17}N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus
 Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

6. Stammkerne $C_{13}H_{19}N$.

1. **2- β -Phenäthyl-piperidin, α -Phenyl- β -[α -piperidyl]-äthan, α -Stilb-
 azolin** $C_{13}H_{19}N =$
 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

N,N-o-Xylylen- α -stilbasoliniumhydroxyd $C_{21}H_{27}ON =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{N}(\text{OH}) \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ B. Das Bromid entsteht aus je 1 Mol
 α -Stilbazolin und o-Xylylenbromid in siedender alkoholischer Kalilauge (SCHOLTZ, B. 44,
 487). — Bromid $C_{21}H_{26}N \cdot Br$. Sirup. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{21}H_{26}N \cdot Cl + PtCl_4$. F:
 132°. Sehr schwer löslich in Wasser.

2. 2-Isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{19}N$ =

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ B. Durch Reduktion von 2-Isobutyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (MEISENHEIMER, STOTZ, BAUER, *B.* 58 [1925], 2320, 2324; vgl. FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] 98, 249). — Kp: 283° (F., K.); Kp₂₀: 159—160° (M., St., B.). — $C_{13}H_{19}N + HCl$. Krystalle (aus sehr verd. Salzsäure). F: 217° (M., St., B.), 223—224° (F., K.). Sublimiert unzersetzt (F., K.; M., St., B.). — Pikrat $C_{13}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol); F: 130—131° (M., St., B.). Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser); F: 68—72° (M., St., B.).

1-Methyl-2-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{14}H_{21}N$ =

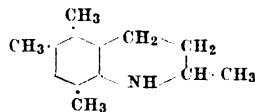
$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ B. Aus 1-Methyl-2-isobutyl-1.2-dihydro-chinolin durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (MEISENHEIMER, STOTZ, BAUER, *B.* 58 [1925], 2325; vgl. FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] 98, 249). Das Hydrojodid entsteht durch Erhitzen von 2-Isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (M., St., B., *B.* 58, 2324; vgl. F., K.). — Hellgelbes Öl. Kp: 263° (F., K.); Kp₁₈: 157° (M., St., B.). — $C_{14}H_{21}N + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 158—159° (M., St., B.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther und Benzol (M., St., B.). — Pikrat $C_{14}H_{21}N + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150°; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin (M., St., B.).

1.1-Dimethyl-2-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{25}ON$ =

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ B. Das Jodid entsteht durch Erhitzen von 1-Methyl-2-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Methyljodid im Rohr auf 100° (MEISENHEIMER, STOTZ, BAUER, *B.* 58 [1925], 2325; vgl. FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] 98, 251). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146°, bei schnellem Erhitzen 151° (M., St., B.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser (M., St., B.).

3. 2.5.6.8-Tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin

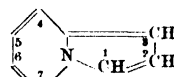
$C_{13}H_{19}N$. s. nebenstehende Formel. B. Aus den beiden Formen des 4-Oxy-2.5.6.8-tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins durch Erhitzen für sich auf 160° oder beim Kochen mit Mineralsäuren, neben 2.5.6.8-Tetramethyl-chinolin (GARROD, JONES, EVANS, *Soc.* 101, 1392). — Kp₇₅₆: 290—292°. — $C_{13}H_{19}N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 252° (Zers.). — Pikrat $C_{13}H_{19}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 181—182°.

1-Benzoyl-2.5.6.8-tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{20}H_{25}ON$ =

$(CH_3)_3C_6H \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CO} \cdot C_6H_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ Nadeln (aus Alkohol). F: 254° (GARROD, JONES, EVANS, *Soc.* 101, 1393).

F. Stammkerne $C_nH_{2n-9}N$.1. Stammkerne C_8H_7N .

1. **Pyrocolin, Indolizin** („Pyridol“) C_8H_7N . Bezifferung der von diesen Namen abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. — Zur Konstitution vgl. a. TSCHITSCHIBABIN, *B.* 60 [1927], 1610; TSCH., STEPANOW, *B.* 62 [1929], 1068. — B. Bei 1-stdg. Kochen von 1.3-Diacetyl-indolizin (Picolid; Syst. No. 3222) mit 25%iger Salzsäure (SCHOLTZ, *B.* 45, 742). — Nach Naphthalin riechende Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 74°; Kp: 205°; ist mit Wasserdampf flüchtig (SCH., *B.* 45, 743). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; löslich in warmen verdünnten Säuren unter allmählicher Zersetzung (SCH., *B.* 45, 743). — Wird in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat und Chromsäure sofort oxydiert (SCH., *B.* 45, 743). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-[α,γ -Butadienyl]-pyrrol (SCH., *B.* 45, 745). Eine Lösung von Pyrocolin, Kaliumjodid und Kaliumjodat in verd. Alkohol liefert beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure eine schwarze, unlösliche, leicht zersetzliche Verbindung (Dijod-pyrocolin?) (SCH., FRAUDE, *B.* 46, 1080). Pyrocolin gibt beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° das Jodmethylat des 1.2(oder 1.3 oder 2.3)-Dimethyl-pyrocolins (SCH.,



B. 45, 1722; vgl. SCH., *Ar.* **251, 673**). Reagiert heftig mit Chloral unter Bildung eines tiefblauen Pulvers; beim Umsetzen mit Chloralhydrat in alkoh. Lösung entsteht 2(oder 3)-[β,β,β -Trichlor- α -oxy-äthyl]-pyrrocolin (S. 218) (SCH., *B.* **45, 738, 745**). Liefert mit Benzaldehyd in Alkohol Phenyl-di-[indolizyl-(2 oder 3)]-methan (Syst. No. 3493); reagiert analog mit anderen aromatischen Aldehyden (SCH., *B.* **45, 743**). Bei kurzem Kochen mit Aceton in Eisessig-Lösung bildet sich Dimethyl-di-[indolizyl-(2 oder 3)]-methan (Syst. No. 3489); analog verläuft die Reaktion mit Acetophenon (SCH., *B.* **45, 1723**). Beim Behandeln mit Chinon in alkoh. Lösung erhält man 2,3-Dichinonyl-pyrrocolin (Syst. No. 3237) (SCH., *Fr.*, *B.* **46, 1080**). Pyrrocolin liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 1-Acetyl-pyrrocolin (SCH., *B.* **45, 1724**; vgl. SCH., *Fr.*, *B.* **46, 1073**; TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* **62** [1929], 1074, 1075). Gibt beim Auflösen in Benzoylchlorid 1-Benzoyl-pyrrocolin (SCH., *Fr.*, *B.* **46, 1079**). Bei Einw. von Phosgen in Toluol entsteht Indolizin-carbonsäure-(1oder 2)-chlorid (SCH., *Fr.*, *B.* **46, 1079**). Die Kondensation mit Acetessigester in wäßrig-alkoholischer Salzsäure führt zu der Verbindung $\text{NC}_6\text{H}_5 < \frac{\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)}{\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)} > \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ (Syst. No. 3677) (SCH., *Fr.*, *B.* **46, 1081**). Beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung bildet sich 1-Benzolazo-pyrrocolin (Syst. No. 3448) (SCH., *Fr.*, *B.* **46, 1078**). Beim Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Isatin in Eisessig erhält man eine Verbindung $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_4$ (s. bei Isatin, Syst. No. 3206) (SCH., *B.* **45, 1723**). — Pyrrocolin gibt in sehr verd. Schwefelsäure mit Kaliumjodat eine blaue Lösung (SCH., *B.* **45, 743**). Die salzsaure Lösung färbt einen Fichtenholzspan rot (SCH., *B.* **45, 736**). Beim Erhitzen von Pyrrocolin mit etwas Oxalsäure erhält man eine dunkle Schmelze, die sich in Wasser mit rotvioletter Farbe löst (SCH., *B.* **45, 737**). Beim Erhitzen mit der doppelten Menge Isatin in Eisessig entsteht eine tiefviolette Färbung (SCH., *B.* **45, 736**).

x.x-Dinitro-pyrrocolin(?) $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3 = \text{C}_8\text{H}_5\text{N}(\text{NO}_2)_2$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Picolid mit konz. Salpetersäure in Eisessig (SCHOLTZ, *B.* **45, 1722**). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). *F.* 229°. Fast unlöslich in heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. 2,3 - Benzo - pyrrol, Indol bzw. **2,3 - Benzo - pyrrolenin, Indolenin**
 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 < \frac{\text{CH}}{\text{NH}} > \text{CH}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_4 < \frac{\text{CH}_2}{\text{N}} > \text{CH}$ (S. 304).

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Findet sich im Blütenöl von *Cheiranthus cheiri* (Goldlack) (KUMMERT, *Ch. Z.* **35, 667**) und von *Robinia Pseudacacia* (ELZE, *Ch. Z.* **34, 814**). In den flüchtigen Duftstoffen der Blüten verschiedener Citrus- und Coffea-Arten (SACK, *C.* **1911 I, 1367**), von *Hevea brasiliensis* und von *Randia formosa* (S., *C.* **1911 II, 695**). Indol entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlenteer (WEISSGERBER, *B.* **43, 3520**). Über die Bildung von Indol aus Eiweißstoffen durch pankreatische Verdauung und Fäulnis vgl. v. MORACZEWSKI, *Bio. Z.* **51, 340**; **70, 37**; A. FISCHER, *Bio. Z.* **70, 105**; WYETH, *Biochem. J.* **13, 10**. Über Indol erzeugende Mikroorganismen vgl. a. DOBRWOTSKI, *C.* **1910 II, 1678**. Indol entsteht in sehr geringer Menge aus Eiweißstoffen beim Erwärmen mit Wasser oder verd. Alkalien (HERZFELD, *Bio. Z.* **56, 85**). Bei der trocknen Destillation von Ovalbumin unter 20—22 mm Druck (PICTET, CRAMER, *Helv.* **2, 194**). Bei der Einw. des *Bacillus proteus vulgaris* Hauser auf Tryptophan (BERTHELOT, *C. r.* **156, 641**). Über das Auftreten von Indol in menschlichen Fäces bei verschiedener Ernährung vgl. v. M.; HE., *Bio. Z.* **51, 314**.

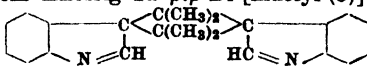
Indol entsteht bei der Reduktion von 2-Nitro-phenylacetaldehyd mit Eisenpulver und NaHSO_3 -Lösung (WEERMAN, *A.* **401, 12**; *R.* **29, 19**). Neben anderen Produkten beim Überleiten von Anilin-Dampf mit Acetylen über Aluminiumoxyd bei 360—420° (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* **47, 713**; *C.* **1916 I, 921**). Beim Kochen von N-[2-Formyl-phenyl]-glycin mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat (GLUUD, *B.* **48, 422**; D. R. P. 287 282; *C.* **1915 II, 933**; *Frdl.* **12, 249**). Beim Erhitzen von Triindol (S. 123) auf 240° sowie bei der Destillation von Benzoyl-triindol (S. 123) unter vermindertem Druck (KELLER, *B.* **46, 730**). Beim Behandeln von 2-Phthalimido-zimtsäureamid (Syst. No. 3214) in Methanol mit Natriumhypochlorit-Lösung, Umsetzen des Reaktionsprodukts mit heißer Salzsäure und Destillieren des Niederschlags mit 15%-iger Kalilauge (GABRIEL, *B.* **49, 1609**). Beim Behandeln von 2-Amino-indol (Syst. No. 3183) mit Natrium in heißem Alkohol (PSCHORR, HOPPE, *B.* **43, 2550**). Aus Indol- α -carbonsäure beim Erhitzen auf ca. 230° (E. FISCHER, *A.* **236, 144**; Höchster Farbw., D. R. P. 38784; *Frdl.* **1, 154**), beim Destillieren unter vermindertem Druck (Ges. f. Teerwertung, D. R. P. 238138; *C.* **1911 II, 1080**; *Frdl.* **10, 333**) oder beim Erhitzen mit Wasser auf 200° (F.). Aus Indol- β -carbonsäure bei raschem Erhitzen (CIAMICIAN, ZATTI, *B.* **21, 1934**; *G.* **18, 394**) oder beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 230—250°

(WEISSGERBER, *B.* 43, 3527). Beim Erwärmen von Tryptophan mit Wasser oder besser mit verd. Alkalien unter Zusatz von Kupfersulfat (HERZFELD, *Bio. Z.* 56, 88). — *Darst.* Man erhitzt die Indoxylschmelze, die man z. B. aus Phenylglycin-o-carbonsäure und Alkalilauge durch Eindampfen und weiteres Erhitzen unter vermindertem Druck bis auf 250° erhält (BASF, D. R. P. 152548; *C.* 1904 II, 625; *Frdl.* 7, 267), mit 5 Tln. Wasser unter Druck auf 240°, bis sich die Reaktionsmasse in Wasser nicht mehr löst und destilliert das entstandene harzige Produkt unter vermindertem Druck (BASF, D. R. P. 260327; *C.* 1913 II, 104; *Frdl.* 11, 271, 278). Zur Gewinnung von Indol aus Steinkohlenteer-Schweröl vgl. Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 223304; *C.* 1910 II, 349; *Frdl.* 10, 332; WEISSGERBER, *B.* 43, 3524.

Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten.

Krystalle (aus Äther), Blätter (aus Petroläther). *F.*: 53° (GLUUD, *B.* 46, 423). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *A. ch.* [8] 19, 32. — Kryoskopisches Verhalten in Phosphoroxchlorid: ODDO, MANNESIER, *Z. anorg. Ch.* 73, 266; *G.* 41 II, 220. Lösungswärme in Benzol: TSCHELINZEW, TRONOW, *Ж.* 46, 1879; *C.* 1915 II, 470.

Bei der Destillation von Indol entstehen geringe Mengen Triindol (S. 123) (KELLER, *B.* 46, 726). Beim Belichten von Indol in alkoh. Lösung in Gegenwart von Luft bildet sich Di-[indolyl-(3)]-äther (ODDO, *G.* 46 I, 325; vgl. BAUDISCH, HOSCHER, *B.* 49, 2580); Oxydation in wäbr. Suspension durch Sauerstoff bei Bestrahlung mit Sonnenlicht: B., H., *B.* 49, 2583. Indol gibt in Eisessig-Lösung bei Gegenwart von Platinmohr mit 4 Mol Wasserstoff Oktahydroindol (S. 35), mit 1 Mol Wasserstoff auch 2,3-Dihydro-indol (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* 51, 778). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 180—190° eine Verbindung $C_{14}H_{15}N_2$ (S. 123) (MADELUNG, TENCER, *B.* 48, 955). Beim Erhitzen von Indol mit Natriumamid auf 150° bis 160° oder mit Natrium auf ca. 170—180° erhält man Indol-natrium, beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 125—130° Indol-kalium (WEISSGERBER, *B.* 43, 3521). Indol polymerisiert sich beim Kochen mit wäbr. Phosphorsäure zu Triindol (KELLER, *B.* 46, 730), dessen Hydrochlorid auch bei Einw. von wäbrig-alkoholischer Salzsäure auf Indol in der Kälte entsteht (SCHOLTZ, *B.* 46, 1088). Erhitzt man Indol in Benzol-Lösung mit Benzoylchlorid und Natriumcarbonat unter Durchleiten von Chlorwasserstoff, so bildet sich Benzoyltriindol (S. 123) (K., *B.* 46, 731). Das Hydrochlorid des Diindols (Syst. No. 3488) erhält man beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Indol in Benzol (K., *B.* 46, 732) oder in Äther sowie bei Einw. von verdünnter, schneller bei Einw. von konz. Salzsäure auf Indol (ODDO, *G.* 43 I, 388). Das Hydrobromid des Diindols bildet sich beim Behandeln von Indol mit wäbrig-alkoholischer Bromwasserstoffsäure (SCH., *B.* 46, 1088). Kondensation von Indol mit Formaldehyd und Polyoxymethylen: HOMER, *Biochem. J.* 7, 112. Indol kondensiert sich mit Aceton in siedendem Eisessig zu β,β -Di-[indolyl-(3)]-propan (Syst. No. 3489), in wäbrig-alkoholischer Salzsäure zu der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3490) (SCH., *B.* 46, 1087). Beim Erwärmen



von 2 Mol Indol mit 1 Mol Orthoameisensäureäthylester in alkoh. Lösung und Zufügen von konz. Überchlorsäure zum Reaktionsprodukt erhält man das Perchlorat des [Indolyl-(3)]-[indoleninyliden-(3)]-methans (Syst. No. 3490) (KÖNIG, *J. pr.* [2] 84, 217). Beim Erhitzen von Indol mit Natrium im Kohlendioxyd-Strom auf 230—250°, schließlich auf 300° (ZATTI, FERRATNI, *B.* 23, 2296; *G.* 20, 707) oder bei aufeinanderfolgendem Erhitzen mit Natrium und Kohlendioxyd im geschlossenen Gefäß auf 190—200° (WEISSGERBER, *B.* 43, 3526) entsteht das Natriumsalz der Indol- β -carbonsäure; daneben bildet sich wenig Indol- α -carbonsäure (Z., F.). Indol liefert mit Äthylmagnesiumjodid in Äther Indolylmagnesiumjodid (S. 123) (ODDO, *G.* 41 I, 228). Gibt mit Xanthydrol in Eisessig Dixanthylindol (S. 123) (FOSSE, *C. r.* 156, 1435; *A. ch.* [9] 6, 66).

Physiologisches Verhalten und Analytisches.

Zur Überführung von Indol in Indoxylschwefelsäure im menschlichen Organismus nach peroraler Eingabe vgl. TOLLENS, *H.* 67, 142; KAUFFMANN, *H.* 71, 168.

Zur Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium vgl. EPPINGER, *Bio. Z.* 28, 188; HERZFELD, *Bio. Z.* 56, 93. Indol gibt mit Nitromethan eine rote Färbung (BAUDISCH, *H.* 94, 132). Gibt mit Polyoxymethylen oder trimolekularem Formaldoxim in konz. Schwefelsäure eine violette Färbung (LEWIN, *B.* 46, 1798). Über die Farbreaktionen mit Formaldehyd, Glyoxal oder Glyoxylsäure in konz. Schwefelsäure vgl. a. HOMER, *Biochem. J.* 7, 117. Zur Reaktion mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd, Salzsäure und Natriumnitrit vgl. SALKOWSKI, *Bio. Z.* 97, 124. Indol gibt in alkoh. Lösung mit Mercuronitrat-Lösung einen graugrünen, mit Mercurinitrat einen grauen, mit Mercurichlorid einen weißen Niederschlag (ODDO, *G.* 41 I, 234). — Anwendung der Reaktion mit dem Natriumsalz der Naphthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(4) zur colorimetrischen Bestimmung von Indol in Fäces: BERGHEM, *J. biol. Chem.* 33, 17.

Metallderivate des Indols.

Indol-natrium. *B.* Beim Erhitzen von Indol mit Natrium für sich auf 170–180° oder in Methylnaphthalin auf 190–200° oder mit Natriumamid auf 150–160° (WEISSGERBER, *B.* 43, 3521). Braunrote, amorphe Masse. *F.*: ca. 140°. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln. Liefert beim Behandeln mit Wasser Indol zurück. — Indol-kalium. *B.* Beim Erhitzen von Indol mit Kaliumhydroxyd auf 125–130° (W., *B.* 43, 3522). Helle Masse. Unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Wird durch Wasser gespalten.

Indolmagnesiumhydroxyd, Indolylmagnesiumhydroxyd $C_8H_7ONMg = C_8H_6N \cdot Mg \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Indol bei Einw. von Äthylmagnesiumjodid in Äther (ODDO, *G.* 41 I, 228) oder von Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, TRONOW, *Ж.* 46, 1880; *C.* 1915 II, 470). — Beim Behandeln des Bromids mit Schwefel oder Chlorschwefel SCl_2 in Äther entsteht Di-[indolyl-(3)]-sulfid(?) (*S.* 214), beim Behandeln mit Schwefeldioxyd erhält man Di-[indolyl-(3)]-sulfoxyd(?) (*S.* 214) (MADELUNG, TENCER, *B.* 48, 951; vgl. ODDO, MINGOIA, *G.* 56 [1926], 782). Das Jodid gibt mit Methyljodid in Gegenwart von geglühtem Kaliumchlorid bei 15-stdg. Kochen 3-Methyl-indol, bei 12-stdg. Kochen N-Methyl-indol und wenig 1,3-Dimethyl-indol; in beiden Fällen entstehen daneben geringe Mengen einer gelblichen Verbindung vom Schmelzpunkt 197–200° (O., *G.* 41 I, 229). Beim Behandeln des Jodids mit Ameisensäureisomylester in Äther erhält man N-Formyl-indol und geringe Mengen Indol-aldehyd-(3) (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 II, 195; A., PASSERINI, *G.* 51 I, 272). Das Jodid gibt in äther. Lösung mit Acetylchlorid 3-Acetyl-indol und wenig 1,3-Diacetyl-indol, mit Chlorameisensäureäthylester Indol-carbonsäure-(2)-äthylester, mit Kohlendioxyd Indol-N-carbonsäure (O., Sessa, *G.* 41 I, 234). — Jodid. Grünliches Öl. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Äther (O.). Wird durch Wasser unter Rückbildung von Indol zersetzt (O.). Wärmetönung bei der Zersetzung mit Wasser: TSCH., *Tr.* — Verbindung des Jodids mit Pyridin $C_8H_6NIMg + 2C_5H_5N$. Weißer Niederschlag. Verändert sich schnell an der Luft; gibt bei Zersetzung mit Wasser Pyridin, Indol, Magnesiumjodid und Magnesiumhydroxyd (O., *G.* 41 I, 228).

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Indol.

Triindol $C_{24}H_{21}N_3$. Zur Konstitution vgl. die im *Hptw. S.* 306 *Anm. 1* angeführte Literatur. — *B.* Entsteht in geringer Menge aus Indol bei der Destillation, in besserer Ausbeute beim Kochen mit wäßr. Phosphorsäure (KELLER, *B.* 46, 726, 730). Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von Indol mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure in der Kälte (SCHOLTZ, *B.* 46, 1088). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 167° (K.). Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester, schwer in Äther, unlöslich in Benzin (K.). — Zerfällt beim Erhitzen auf 240° quantitativ in Indol (K.). Besitzt drei mit Alkylmagnesiumjodid reagierende NH-Gruppen (SCHMITZ-DUMONT, HAMANN, *B.* 66 [1933], 72; vgl. TSCHELINZEW, TRONOW, WOSKRESSENSKI, *Ж.* 47, 1241; *C.* 1916 I, 1246). Liefert bei Einw. von Acetanhydrid Acetyl-triindol (s. u.), beim Kochen mit Benzoylchlorid und Natriumcarbonat in Benzol Benzoyl-triindol (s. u.) (K.). — $C_{24}H_{21}N_3 + HCl$. Prismen. *F.*: 183° (SCHOLTZ). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Acetyl-triindol $C_{24}H_{23}ON_3 = C_{24}H_{20}N_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Acetanhydrid auf Triindol (KELLER, *B.* 46, 730), zweckmäßig in Chloroform-Lösung bei 0° (SCHMITZ-DUMONT, TER HORST, *B.* 66 [1935], 242). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 202° (K.). Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Benzin (K.). — Wird bei längerem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge zu Triindol verseift (SCH.-D., HAMANN, *J. pr.* [2] 139 [1934], 170, 178).

Benzoyl-triindol $C_{24}H_{25}ON_3 = C_{24}H_{20}N_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Indol mit Benzoylchlorid und Natriumcarbonat in Benzol unter Durchleiten eines schwachen Chlorwasserstoff-Stroms (KELLER, *B.* 46, 731). Beim Kochen von Triindol mit Benzoylchlorid und Natriumcarbonat in Benzol (K.). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 207°. Leicht löslich in Essigester, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Benzin. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck Indol und Benzoyl-diindol (Syst. No. 3488).

Verbindung $C_{14}H_{13}N_2$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (MADELUNG, TENCER, *B.* 48, 955). — *B.* Beim Erhitzen von Indol mit Schwefel auf 180–190° (M., T.). — Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 319° (Zers.), bei schnellem Erhitzen bei 326°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Alkohol und Pyridin, schwerer in Äther, Benzol und Xylol. — Liefert bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure Isatin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Grün übergeht.

Dixanthylindol $C_{34}H_{29}O_2N = C_8H_5N(C_{13}H_9O)_2$. *B.* Beim Umsetzen von Indol mit Xanthydrol in Eisessig (FOSSE, *C. r.* 158, 1435; *A. ch.* [9] 6, 66). — *F.*: 205–214° (Zers.).

Funktionelle Derivate des Indols.

N-Methyl-indol $C_8H_7N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{smallmatrix} \text{CH}$ (S. 308). B. Beim Kochen von Indolnatrium mit Methyljodid in Benzol, neben geringen Mengen 2-Methyl-indol und Skatol (WEISSGERBER, B. 43, 3522). Neben wenig 1,3-Dimethyl-indol bei 12-stdg. Kochen von Indolylmagnesiumjodid mit Methyljodid und geglühtem Kaliumchlorid (ODDO, G. 41 I, 231). — Kp: 242—245° (O.); Kp₁₉: ca. 125—129° (W.). — Gibt mit Quecksilberacetat in Methanol das Acetat des 1-Methyl-3-oxymercuri-indols (Syst. No. 3457) (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 226893; C. 1911 II, 404; *Frdl.* 10, 1287).

N-Formyl-indol $C_8H_7ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{N(CHO)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Neben geringen Mengen Indolaldehyd-(3) beim Erwärmen von Indolylmagnesiumjodid mit Ameisensäureisoamylester in Äther (ALESSANDRI, R. A. L. [5] 24 II, 195; A., PASSERINI, G. 51 I, 272). — Öl, das bei tiefer Temperatur erstarrt. Kp₇₆₅: 260—264°; Kp₂₃₋₂₄: 148—156° (A., P.). — Die Lösung in heißer konzentrierter Schwefelsäure wird beim Zufügen von Wasser purpurrot (A., P.).

N-Benzoyl-indol $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{N(CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Beim Kochen von Indolnatrium mit Benzoylchlorid in Benzol (WEISSGERBER, B. 43, 3523). — Tafeln (aus Alkohol). F: 67—68°; Kp₁₆: 213°; leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Petroläther (W., B. 43, 3523). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton N-Benzoyl-anthranilsäure (W., B. 46, 656). Liefert in Schwefelkohlenstoff-Lösung mit Chlor 1-Benzoyl-3-chlor-indol (s. u.); reagiert analog mit Brom (W., B. 46, 652, 655). Wird beim Kochen mit konz. Natronlauge in Indol und Benzoesäure gespalten (W., B. 43, 3524).

Indol-N-carbonsäure $C_9H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{N(CO}_2\text{H)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine siedende ätherische Lösung von Indolylmagnesiumjodid (ODDO, Sessa, G. 41 I, 245). — Gelbliche Krystalle. F: 108° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. — Spaltet in siedendem Wasser Kohlendioxyd ab.

Substitutionsprodukte des Indols.

3-Chlor-indol $C_8H_6NCl = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CCl} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH}$ (S. 309). B. Beim Kochen von 1-Benzoyl-3-chlor-indol mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (WEISSGERBER, B. 46, 655). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 94—95°; zersetzt sich bei 96—97°.

1-Benzoyl-3-chlor-indol $C_{15}H_{10}ONCl = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CCl} \\ \text{N(CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von N-Benzoyl-indol in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (WEISSGERBER, B. 46, 655). — Prismen (aus Alkohol). F: 97—99°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Petroläther.

3-Brom-indol $C_8H_6NBr = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CBr} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Beim Verseifen von 1-Benzoyl-3-brom-indol mit heißer Natriumäthylat-Lösung (WEISSGERBER, B. 46, 653). — Fäkalartig riechende Blättchen (aus verd. Alkohol). Verpufft bei 67°. Ist in allen Lösungsmitteln außer Wasser und Petroläther sehr leicht löslich. — Ist in feuchtem und unreinem Zustand unbeständig. Wird durch verd. Mineralsäuren sehr leicht in Oxindol übergeführt.

1-Benzoyl-3-brom-indol $C_{15}H_{10}ONBr = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CBr} \\ \text{N(CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Bei Einw. von 1 Mol Brom auf eine Lösung von N-Benzoyl-indol in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (WEISSGERBER, B. 46, 652). — Tafeln (aus Alkohol). F: 97—98°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol und Petroläther.

3-Jod-indol $C_8H_6NI = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CI} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH}$ (S. 310). B. Bei Einw. von Jod auf Indol in sehr verdünntem, wäßrig-alkoholischem Alkali (OSWALD, H. 73, 128). — Schuppen (aus Alkohol + verd. Essigsäure). F: 72° (O.). — Geht beim Behandeln mit verd. Mineralsäure in Oxindol über (WEISSGERBER, B. 46, 654).

3. Verbindung C_8H_7N *von unbekannter Konstitution*. V. Im Vakuumteer der Fettkohle von Montrambert (PICTET, KAISER, LABOUCHERE, C. r. 165, 114; P., A. ch. [9] 10, 289). — Kp: 225°. Ist mit Wasserdampf flüchtig (P.). Unlöslich in Wasser (P.). — Entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196°.

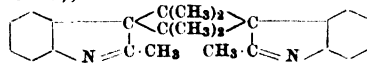
2. Stammkerne C_9H_9N .

1. **3,4-Dihydro-isochinolin** $C_9H_9N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH} : \text{N} \end{matrix}$. B. Aus Formyl- β -phen-
äthylamin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid in Benzol,
Toluol oder Xylol, neben β -Phenäthylamino-malonsäure-bis- β -phenäthylamid (DECKER,
KROPP, HOYER, BECKER, A. 305, 302). Aus 3,4-Dihydro-isochinolin-carbonsäure-(1)- β -
phenäthylamid (Syst. No. 3254) durch Erhitzen mit 15%iger Salzsäure auf 180°, neben
anderen Produkten (D., D. R. P. 245095; C. 1912 I, 1267; *Frdl.* 10, 1188; vgl. D., Kr., H.,
B.). — Hydrochlorid. Gelbliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol (D.). — Pikrat
 $C_9H_9N + C_6H_5O_7N_3$. Dunkelgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 174—176° (D., Kr., H., B.).
Löslich in heißem Alkohol.

2. **5-Methyl-pyrrocolin, 5-Methyl-indolizin** („5-Methyl-
pyrindol“) C_9H_9N , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Methyl-1,3-di-
acetyl-indolizin (Syst. No. 3222) beim Kochen mit 25%iger Salzsäure
(SCHOLTZ, Ar. 251, 675; vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, B. 62 [1929], 1070). — Nach
Naphthalin riechende, farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 81°; Kp: 206—207°; flüchtig
mit Wasserdampf; leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol (SCH.). — Wird an der
Luft im Licht allmählich dunkel (SCH.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und
Methanol im Rohr auf 120° das Jodmethylat des 1,2,5 (oder 1,3,5 oder 2,3,5)-Trimethyl-
pyrrocolins (SCH.) (S. 131). — Gibt mit Kaliumjodat in schwefelsaurer Lösung eine blaue,
sich bald trübende Lösung (SCH.). Beim Erwärmen mit Isatin in Eisessig entsteht eine tief-
violette Färbung (SCH.).



3. **2-Methyl-indol, α -Methyl-indol**, Methylketol $C_9H_9N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{matrix} > C \cdot \text{CH}_3$
(S. 311). B. Aus Essigsäure-o-toluidid beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Wasserstoff-
atmosphäre auf 360—380° (MADELUNG, B. 45, 1130) oder mit Bariumoxyd in Wasserstoff-
atmosphäre auf 360° (M., D. R. P. 262327; C. 1913 II, 553; *Frdl.* 11, 279). Zur Bildung aus
Aceton-phenylhydrazon durch Erhitzen mit Zinkchlorid vgl. Ges. f. Teerverwertung, D. R. P.
238138; C. 1911 II, 1080; *Frdl.* 10, 333. — F: 61° (HOFMANN, METZLER, HÖBOLD, B. 43,
1083). Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration: ODDO, G. 43 I, 391, 392.
Kryoskopisches Verhalten in verd. Salzsäure: O., G. 43 I, 394. — 2-Methyl-indol liefert in
wäbr. Suspension bei Einw. von Sauerstoff unter Belichtung Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-
äther neben Anthranilsäure, N-Acetyl-anthranilsäure und einem roten Produkt, das sich
bei 230° zersetzt und bei der Oxydation mit Permanganat in Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-
äther übergeht (BAUDISCH, HOSCHER, B. 49, 2579; vgl. a. ODDO, G. 46 I, 323). Bis-
[2-methyl-indolyl-(3)]-äther erhält man auch beim Behandeln von 2-Methyl-indol mit Wasser-
stoffperoxyd in Äther oder mit CAROSCHER Säure (PLANCHER, COLACICCHI, R. A. L. [5] 20 I,
454). 2-Methyl-indol gibt mit Mercurichlorid einen weißen Niederschlag (O., G. 41 I, 234).
Liefert beim Behandeln mit Quecksilberacetat in Methanol eine additionelle Verbindung
aus 2 Mol 3-Hydroxymercuri-2-methyl-indol und 1 Mol Quecksilberacetat (Syst. No. 3457)
(BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236893; C. 1911 II, 405; *Frdl.* 10, 1288). Beim Erwärmen
mit wäbr. Arsensäure-Lösung auf dem Wasserbad erhält man 2-Methyl-indol-arsensäure-(3)
(B. & Söhne, D. R. P. 240793; C. 1912 I, 60; *Frdl.* 10, 1252). — 2-Methyl-indol liefert beim
Erwärmen mit Knallquecksilber und konz. Salzsäure in Methanol auf dem Wasserbad
das Quecksilberchlorid-Doppelsalz des [2-Methyl-indolyl-(3)]-[2-methyl-indoleninyliden-(3)]-
methans (Syst. No. 3490) (KÖNIG, J. pr. [2] 64, 211). Beim Kochen mit Aceton und Eisessig
entsteht β,β -Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-propan (Syst. No. 3489); erwärmt man mit Aceton
in Alkohol bei Gegenwart von konz. Salzsäure, so erhält man die Verbindung nebenstehender Formel (Syst.
No. 3490) (SCHOLTZ, B. 46, 1085). Bei Einw. von Benz-
aldehyd auf 2-Methyl-indol in wäbrig-alkoholischer Natronlauge entsteht 2-Methyl-
3-[α -äthoxy-benzyl]-indol; die gleiche Reaktion findet mit vielen anderen aromatischen
Aldehyden in Methanol oder Alkohol statt; mit 2-Nitro-benzaldehyd dagegen bildet sich
bei Gegenwart von Natronlauge oder Piperidin sowohl in Methanol wie in Alkohol 2-Methyl-
3-[2-nitro- α -oxy-benzyl]-indol, mit Zimtaldehyd in alkalischer, neutraler oder schwach
saurer Lösung Styryl-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (SCH., B. 46, 2141, 2143, 2145).
Fügt man zu einer Lösung von Salicylaldehyd und 2-Methyl-indol in Alkohol Natron-
lauge und verdünnt mit Wasser, so erhält man [2-Oxy-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-
methan; verwendet man Piperidin statt Natronlauge, so entsteht 2-Methyl-3-[α -piperi-
dino-2-oxy-benzyl]-indol (Syst. No. 3425) (SCH., B. 46, 2144). Einw. von Salicylaldehyd



unter Belichtung: PATERNO, *G.* 44 I, 250. Bei der Kondensation von 2 Mol 2-Methyl-indol mit 1 Mol 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) entsteht Tris-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (ELLINGER, FLAMAND, *H.* 71, 13; vgl. H. FISCHER, PISTOR, *B.* 56 [1923], 2315). 2-Methyl-indol liefert beim Kochen mit Acetylaceton in Eisessig δ -Oxo- β - β -bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-pentan (SCH., *Ar.* 253, 632). Beim Erhitzen mit Chinon in Alkohol erhält man 2-Methyl-3-chinonyl-indol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* 44, 3610). Bei der Reaktion mit Ameisensäure bildet sich das ameisensaure Salz des [2-Methyl-indolyl-(3)]-[2-methyl-indoleninyliden-(3)]-methans (SCH., *B.* 46, 2145; vgl. a. E., FL., *H.* 71, 11; K., *J. pr.* [2] 84, 216; SCH., *B.* 46, 2539). Mit Acetessigester liefert 2-Methyl-indol in Alkohol bei Gegenwart von konz. Salzsäure β -[2-Methyl-indoleninyliden-(3)]-buttersäure-äthylester (SCH., *B.* 46, 1087). — Verwendung von 2-Methyl-indol zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 243122; *C.* 1912 I, 622; *Frdl.* 10, 892.

$C_8H_7N + HCl$. Öl. Löslich in Äther; wird durch Wasser leicht zersetzt (ODDO, *G.* 43 I, 390). — $C_8H_7N + HClO_4$. Prismen. Zersetzt sich oberhalb 170° (HOFMANN, METZLER, HÖBOLD, *B.* 43, 1082). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_8H_7N + C_6H_3O_6N_3$. Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: $151,5^\circ$ (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 796), 152° (CRUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] 21 II, 163; *G.* 43 II, 92). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_8H_7N + C_6H_2O_6N_3Cl$ [nicht, wie früher (*Hptv. Bd. XX, S. 313*) angegeben, $C_8H_7N + 2C_6H_2O_6N_3Cl$]. Rote Nadeln. F: 115° (C., VE.). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_8H_7N + C_7H_5O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 110° (C., VE.). — Pikrat $C_8H_7N + C_6H_2O_7N_3$. Bildungswärme: VANZETTI, *R. A. L.* [5] 22 I, 109. — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-anilin $C_8H_7N + C_6H_4O_6N_3$. Ziegelrote Nadeln. F: 166° (C., VE.). Schwer löslich in Alkohol.

[2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumhydroxyd $C_8H_7ONMg =$

$C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{Mg} \cdot \text{OH}) \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ oder $C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{Mg} \cdot \text{OH}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von 2-Methyl-indol mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (ODDO, *G.* 42 I, 371). — Das Bromid liefert beim Behandeln mit Schwefel in Äther Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-sulfid (MADELUNG, TENCER, *B.* 48, 952; vgl. O., MINGOLA, *G.* 56 [1926], 785). Bei Einw. von Ferrichlorid auf das Bromid entsteht ein gelbes Produkt, das bei etwa 130° zu sintern beginnt und sich bei 230° , ohne zu schmelzen, zersetzt hat (O., *G.* 44 II, 277). Das Jodid liefert beim Behandeln mit Äthylnitrat in geringer Menge 3-Nitro-2-methyl-indol (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 II, 199; A., PASSERINI, *G.* 51 I, 284). Bei Einw. von Ameisensäure-isoamylester auf das Jodid erhält man 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) und als Hauptprodukt 1-Formyl-2-methyl-indol (A., *R. A. L.* [5] 24 II, 195; A., PASSERINI, *G.* 51 I, 270). Beim Behandeln des Bromids sowie des Jodids mit Acetylchlorid in Äther bildet sich 2-Methyl-3-acetyl-indol (O., *G.* 43 II, 198; SALWAY, *Soc.* 103, 355). Über die Umsetzungen der Halogenide mit Chloracetylchlorid vgl. SALWAY, *Soc.* 103, 354. Mit Benzoylchlorid in Äther unter Kühlung liefert das Bromid 2-Methyl-3-benzoyl-indol neben geringen Mengen 1-Benzoyl-2-methyl-indol; in der Wärme entsteht 2-Methyl-3-benzoyl-indol als einziges Produkt (O., *G.* 43 II, 210). Das Bromid liefert beim Einleiten von Kohlendioxyd in die siedende Toluol-Lösung 2-Methyl-indol-carbonsäure-(3); beim Einleiten von Kohlendioxyd in die siedende ätherische Lösung des Bromids erhält man als Hauptprodukt 2-Methyl-indol-carbonsäure-(1), die sich sofort in 2-Methyl-indol und Kohlendioxyd zersetzt (O., *G.* 42 I, 371). — Bromid. Öl. Ziemlich leicht löslich in Äther (O., *G.* 42 I, 371).

1-Benzyl-2-methyl-indol $C_{10}H_{11}N = C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) Aceton-phenylbenzylhydrazon beim Schmelzen mit Zinkchlorid (Höchstes Farbw., D. R. P. 295495; *C.* 1917 I, 150; *Frdl.* 13, 339). — Öl. K_{p1} : 245° (H. F., D. R. P. 295495). — Überführung in Farbstoffe: H. F., D. R. P. 290065; *C.* 1916 I, 351; *Frdl.* 12, 211; D. R. P. 295495.

1-Formyl-2-methyl-indol $C_{10}H_9ON = C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CHO}) \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) bei Einw. von Ameisensäure-isoamylester auf [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumjodid (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 II, 195; A., PASSERINI, *G.* 51 I, 270). — Tafeln (aus Äther). F: $76,5^\circ$; flüchtig mit Wasserdampf (A., P.). — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 2-Methyl-indol (A., P.). Beim Erhitzen im Rohr auf 200 – 210° in Gegenwart von Zinkchlorid entstehen geringe Mengen 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) (A., P.).

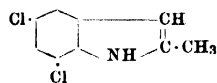
1-Benzoyl-2-methyl-indol $C_{18}H_{15}ON = C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2-Methyl-indol mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, WAGNER, *B.* 30, 817). In geringer Menge neben 2-Methyl-3-benzoyl-indol, beim Behandeln von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesium-

bromid mit Benzoylchlorid in Äther unter Kühlung (ODDO, *G.* 43 II, 210). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81° (O.), 82° (F., W.). Ziemlich schwer löslich in Äther und Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser (F., W.).

5-Chlor-2-methyl-indol C_8H_7NCl , s. nebenstehende Formel (*S.* 314). Liefert beim Behandeln mit Indol-aldehyd-(3) in Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure [Indolyl-(3)]-bis-[5-chlor-2-methyl-indolyl-(3)]-methan (ELLINGER, FLAMAND, *H.* 76, 370).

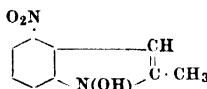


5,7-Dichlor-2-methyl-indol $C_8H_5NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Aceton-[2,4-dichlor-phenylhydrazon] beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 190° (BÜLOW, *B.* 51, 416). — Krystalle (aus Ligroin). F: 61°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. — Konz. Salzsäure färbt einen mit der Verbindung befeuchteten Fichtenspan violettrot.



3-Nitro-2-methyl-indol bzw. **3-Isonitro-2-methyl-indolenin** $C_8H_7O_2N_2$ = $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(NO}_2\text{)} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{Cl:NO}_2\text{H} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (*S.* 314). *B.* Bei der Einw. von Äthylnitrat auf [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumjodid (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 II, 199; A., PASSERINI, *G.* 51 I, 284).

1-Oxy-4-nitro-2-methyl-indol $C_8H_7O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2,6-Dinitro-phenylaceton beim Erhitzen mit Ammoniumsulfid in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHKE, RANTSCHKEFF, *A.* 379, 179). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186—187°.



1-Methoxy-4-nitro-2-methyl-indol $C_{10}H_{11}O_3N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{N(O} \cdot \text{CH}_3\text{)} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus 1-Oxy-4-nitro-2-methyl-indol beim Erwärmen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (BORSCHKE, RANTSCHKEFF, *A.* 379, 180). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 91° bis 92°.

4. 3-Methyl-indol, β -Methyl-indol, Skatol C_8H_7N = $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH}$ (*S.* 315). *V.* Im Holz einer Nectandra-Art (SACK, *C.* 1911 I, 1367). — *B.* Zur Bildung aus Propionaldehydphenylhydrazon vgl. ARBUSOW, TICHWINSKY, *B.* 43, 2302; Ж. 45, 72; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 238138; *C.* 1911 II, 1080; *Fräl.* 10, 332. Skatol entsteht bei 15-stdg. Kochen von Indolmagnesiumjodid mit überschüssigem Methyljodid in Gegenwart von geglühtem Kaliumchlorid (ODDO, *G.* 41 I, 229). Neben Indol beim Kochen von Rübenzucker-Melasse mit Strontiumhydroxyd oder Bariumhydroxyd (v. LIPPMANN, *B.* 49, 106). — Löslichkeit in Salzsäure: ODDO, *G.* 43 I, 391. Kryoskopisches Verhalten in verd. Salzsäure: ODDO, *G.* 43 I, 394. — Einw. von Formaldehyd und Polyoxymethylen auf Skatol: HOMER, *Biochem. J.* 7, 113. — Verhalten von Skatol im Organismus des Kaninchens nach subcutaner Injektion: BLUMENTHAL, JACOBY, *Bio. Z.* 29, 483. Das aus Harn nach Verabreichung von Skatol isolierte Skatolrot ist ein Gemisch zweier Farbstoffe und nicht identisch mit Urorosein (HOMER, *J. biol. Chem.* 22, 360). Einfluß von Skatol auf das Wachstum von Weizen: CAMERON, *J. phys. Chem.* 14, 420. — Zum Nachweis von Skatol im Harn vgl. SPIETHOFF, *C.* 1910 II, 45. Die alkoh. Lösung gibt mit Mercurinitrat einen gelben, mit Mercurinitrat einen hellgelben, mit Mercurichlorid einen weißen Niederschlag (ODDO, *G.* 41 I, 234). Über Farbreaktionen mit Formaldehyd, Glyoxal, Glyoxylsäure usw. in konz. Schwefelsäure vgl. HOMER, *Biochem. J.* 7, 117, 124. — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_8H_7N + C_6H_3O_6N_3Cl$ [nicht, wie früher (*Hptw. Bd.* XX, *S.* 317) angegeben, $C_8H_7N + 2C_6H_3O_6N_3Cl$]. Rote Nadeln. F: 120° (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] 21 II, 164; *G.* 43 II, 94).

[3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumhydroxyd C_8H_7ONMg = $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \text{N(Mg} \cdot \text{OH)} \end{smallmatrix} \text{CH}$ oder $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{Mg} \cdot \text{OH}$. *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von Skatol mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (ODDO, *G.* 42 I, 365). — Das Bromid liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid in Äther in der Kälte als Hauptprodukt 1-Acetyl-3-methyl-indol; bei der Einw. von Acetylchlorid auf das Bromid in der Wärme entsteht 3-Methyl-2-acetyl-indol (O., *G.* 43 II, 201). Beim Behandeln des Bromids mit Kohlendioxyd anfangs in der Kälte, dann auf dem Wasserbad erhält man 3-Methyl-indol-carbonsäure-(1); läßt man Kohlendioxyd auf das Bromid bei 315—320° einwirken, so bildet sich 3-Methyl-indol-carbonsäure-(2) (O., *G.* 42 I, 365, 370). Das Bromid liefert mit Chlorameisensäure-äthylester in Äther 3-Methyl-indol-carbonsäure-(1)-äthylester (O., *G.* 42 I, 368). — Bromid. Öl. Löslich in Äther (O., *G.* 42 I, 365).

1.3-Dimethyl-indol $C_{10}H_{11}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{smallmatrix} \text{CH}$ (S. 317). B. In geringer Menge neben N-Methyl-indol bei etwa 12-stündigem Kochen von Indolylmagnesiumjodid mit Methyljodid in Gegenwart von geglühtem Kaliumchlorid (ODDO, G. 41 I, 231). — Kp: 225—232°.

1 Acetyl-3-methyl-indol $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \text{N(CO}\cdot\text{CH}_3\text{)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Aus [3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumbromid beim Behandeln mit Acetylchlorid in Äther unter Kühlung (ODDO, G. 43 II, 201). — Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). F: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, löslich in Petroläther, schwer löslich in siedendem Wasser. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot übergeht.

1-Propionyl-3-methyl-indol $C_{12}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \text{N(CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Aus [3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumbromid beim Behandeln mit Propionylchlorid in Äther unter Kühlung (ODDO, G. 43 II, 207). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 45°.

3-Methyl-indol-carbonsäure-(1) $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \text{N(CO}_2\text{H)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine äther. Lösung von [3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumbromid zunächst in der Kälte, dann in der Wärme (ODDO, G. 42 I, 365). — Krystalle (aus Essigester). F: 129° (Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer löslich in Benzol, ziemlich schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Gibt mit Schwefelsäure in der Kälte eine gelbe, in der Wärme eine rote Färbung. Niederschläge mit Metallsalzen: O.

3-Methyl-indol-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)} \\ \text{N(CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Beim Behandeln von [3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumbromid mit Chlorameisensäureäthylester in Äther (ODDO, G. 42 I, 368). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp₁₁₀: 215°; Kp: 288,5° (geringe Zers.). Flüchtig mit Wasserdampf. — Bei Einw. von wäbrig-alkoholischen Alkalien sowie beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak entsteht Skatol.

5. **5-Methyl-indol** C_9H_9N , s. nebenstehende Formel.



1.5-Dimethyl-indol $C_{10}H_{11}N = CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{smallmatrix} \text{CH}$ (S. 317). Kp₇₆₃: 262°; Kp₁₇: 138° (v. BRAUN, KRUBER, B. 45, 2986). D₄: 1,0242.

6. **Verbindung** C_9H_9N *unbekannter Konstitution*. V. Im Vakuumter der Fettkohle von Montrambert (PICTET, KAISER, LABOUCHERE, C. r. 165, 114; P., A. ch. [9] 10, 289). — Kp: 247—250°. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

3. Stammkerne $C_{10}H_{11}N$.

1. **2-Methyl-1.2-dihydro-chinolin, 1.2-Dihydro-chinaldin** $C_{10}H_{11}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH:CH} \\ \text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$

1.2-Dimethyl-1.2-dihydro-chinolin, 1-Methyl-1.2-dihydro-chinaldin $C_{11}H_{13}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH=CH} \\ \text{N(CH}_3\text{)}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ (S. 318). B. Zur Bildung aus N-Methyl-chinoliniumjodid durch

Behandlung mit Methylmagnesiumjodid vgl. HELLER, B. 47, 2900. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure anfangs unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur dimeres 1-Methyl-1.2-dihydro-chinaldin (s. u.) (H., B. 47, 2901). — Die Lösung in Säuren ist entgegen den Angaben von FREUND, RICHARD (B. 42, 1109) farblos (v. BRAUN, AUST, B. 47, 3025 Anm. 1). — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln. Rötet sich beim Erhitzen und schmilzt gegen 130° (H., B. 47, 2900). Beim Lösen in Aceton und Zufügen von Ligroin erhält man eine Verbindung $C_{17}H_{19}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 148° (S. 129) (H., B. 51, 438).

Dimeres 1-Methyl-1.2-dihydro-chinaldin ($C_{11}H_{13}N$)₂. B. Aus 1-Methyl-1.2-dihydrochinaldin beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure anfangs unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur (HELLER, B. 47, 2901). Aus Chinaldin-jodmethylat beim Behandeln mit Natronlauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (H., B. 47, 2896). — Krystalle (aus Alkohol, Eisessig oder Ligroin). F: 179—180°. Leicht

löslich in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform, löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Ligroin. Kryoskopisches Verhalten in Benzol und ebullioskopisches Verhalten in Aceton: H., B. 47, 2896.

Verbindung $C_{17}H_{16}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 148° . B. Aus dem Pikrat des 1-Methyl-1.2-dihydro-chinaldins durch Lösen in Aceton und Zufügen von Ligroin (HELLER, B. 51, 438). — Rote Tafeln. F: 148° . Leicht löslich in heißem Alkohol, kaltem Aceton und Eisessig mit roter Farbe, schwer in Benzol, Essigester und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin.

Verbindung $C_{17}H_{16}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt $129-131^\circ$. B. Das Natriumsalz entsteht aus der Verbindung $C_{17}H_{16}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 148° beim Lösen in Soda-Lösung und Zufügen von Alkohol (HELLER, B. 51, 438). — Hellbraune Körner. F: $129-131^\circ$. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $NaC_{17}H_{15}O_7N_4$. Gelbe Nadeln.

1-Methyl-1.2-dihydro-chinaldin-hydroxymethylat $C_{12}H_{17}ON =$

$C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. — Jodid $C_{12}H_{16}N \cdot I$. B. Aus 1-Methyl-1.2-dihydro-chinaldin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf ca. 100° (FREUND, KESSLER, J. pr. [2] 98, 243). Gelbrote Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: $212-213^\circ$.

1-Äthyl-2-methyl-1.2-dihydro-chinolin, 1-Äthyl-1.2-dihydro-chinaldin $C_{12}H_{15}N$

$C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Aus Chinolin-jodäthylat beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther (HELLER, B. 47, 2901). — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure anfangs unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur dimeres 1-Äthyl-1.2-dihydro-chinaldin (s. u.) (H., B. 47, 2902). — Pikrat $C_{12}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Körner (H., B. 47, 2901). Beim Lösen in Aceton und Zufügen von Ligroin erhält man eine Verbindung $C_{18}H_{18}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 128° (s. u.) (H., B. 51, 439).

Dimeres 1-Äthyl-1.2-dihydro-chinaldin $(C_{12}H_{15}N)_2$. B. Aus 1-Äthyl-1.2-dihydro-chinaldin bei Einw. von Zinkstaub und Salzsäure anfangs unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur (HELLER, B. 47, 2902). Aus Chinaldin-jodäthylat beim Behandeln mit Natronlauge und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (H., B. 47, 2897). — Nadeln (aus Alkohol). F: $186-187^\circ$.

Verbindung $C_{18}H_{18}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 128° . B. Aus dem Pikrat des 1-Äthyl-1.2-dihydro-chinaldins beim Lösen in Aceton und Zufügen von Ligroin (HELLER, B. 51, 439). — Rote Krystalle (aus Aceton + Ligroin). F: 128° . Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer in heißem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin.

Verbindung $C_{18}H_{18}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 136° . B. Das Natriumsalz entsteht beim Auflösen der Verbindung $C_{18}H_{18}O_7N_4$ vom Schmelzpunkt 128° in Soda-Lösung und Zufügen von Alkohol (HELLER, B. 51, 439). — Hellbraune Körner. F: 136° . Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — $NaC_{18}H_{17}O_7N_4$. Gelbe Nadeln.

1-Propyl-1.2-dihydro-chinaldin $C_{13}H_{17}N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$

Dimeres 1-Propyl-1.2-dihydro-chinaldin $(C_{13}H_{17}N)_2$ s. bei Chinaldin-jodpropylat (S. 150).

2. 8-Methyl-dihydrochinolin $C_{10}H_{11}N = \text{CH}_3 \cdot C_8H_8N$.

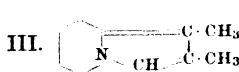
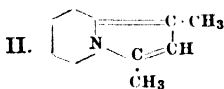
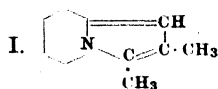
Dimeres 8-Methyl-dihydrochinolin $(C_{10}H_{11}N)_2$ s. bei 8-Methyl-chinolin (S. 152).

3. 1-Methyl-1.2-dihydro-isochinolin $C_{10}H_{11}N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \end{array}$

1.2-Dimethyl-1.2-dihydro-isochinolin $C_{11}H_{13}N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ (S. 318).

Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: TINKLER, Soc. 101, 1250.

4. 1.2 (oder 1.3 oder 2.3) - Dimethyl - pyrrocolin, 1.2 (oder 1.3 oder 2.3) - Dimethyl-indolizin $C_{10}H_{11}N$, Formel I oder II oder III.



Hydroxymethylat $C_{11}H_{15}ON = (\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$. — Jodid $C_{11}H_{14}N \cdot I$. B. Aus Pyrrocolin (S. 120) beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° (SCHOLTZ,

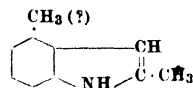
B. 45, 1722; vgl. SCH., *Ar.* 251, 673). Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 180°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt mit verd. Natronlauge eine rosa Färbung.

5. **3-Äthyl-indol (?)**, **β -Äthyl-indol (?)** $C_{10}H_{11}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(C_2H_5) \\ NH \end{smallmatrix} \rangle CH (?)$.
Präparat von Pictet und Duparc (*S.* 318). B. Beim Kochen von Indolylmagnesiumjodid mit Äthyljodid in Gegenwart von gegläutem Kaliumchlorid (ONDO, *G.* 41 I, 232). — Kp_{754} : 276—277°. — Pikrat. F: 144,5°.

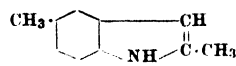
6. **2.3-Dimethyl-indol**, **α,β -Dimethyl-indol** $C_{10}H_{11}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C \cdot CH_3$
(*S.* 319). B. Aus Methyläthylketon-phenylhydrazon beim Erhitzen auf 180—230° in Gegenwart von Kupferchlorür (ARBUSOW, TICHWINSKY, *B.* 43, 2301; *Ж.* 45, 71). Beim Erhitzen von Indigotin mit Natriummethylat im Rohr auf 230° (H. FISCHER, HAHN, *H.* 84, 260). — Liefert beim Behandeln mit 4-Nitro-1-diazo-benzol in Eisessig eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_4$ (s. u.) (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* 398, 81). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_{11}N + C_6H_2O_6N_3$. Rote Nadeln. F: 175° (CIUSA, VECCHIOTTI, *R. A. L.* [5] 21 II, 164; *G.* 43 II, 94). — Verbindung mit Pikrylchlorid $C_{10}H_{11}N + C_6H_2O_6N_3Cl$. Dunkelrote Nadeln. F: 140° (C., V.). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_{10}H_{11}N + C_7H_5O_6N_3$. Rote Nadeln. F: 118° (C., V.).

Verbindung $C_{16}H_{14}O_2N_4$. B. Aus 2.3-Dimethyl-indol beim Behandeln mit 4-Nitro-1-diazo-benzol in Eisessig (K. H. MEYER, LENHARDT, *A.* 398, 81). — Dunkelrote Krystalle. F: 204—205°.

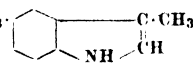
7. **2.4(?) - Dimethyl-indol** $C_{10}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel
(*S.* 320). Blättchen (aus Ligroin). F: 52° (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] 85, 379). Kp : 273°; Kp_{11} : 153°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.4(?) - Dimethyl-indolin.



8. **2.5-Dimethyl-indol** $C_{10}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel
(*S.* 320). B. Aus 4-Acetamino-m-xylool beim Erhitzen mit Natriumäthylat unter Luftabschluß auf 250—300° (SALWAY, *Soc.* 103, 1990) bzw. auf 360° (MADELUNG, D. R. P. 262327; *C.* 1913 II, 553; *Frdl.* 11, 279). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 114° (S.).



9. **3.5-Dimethyl-indol** $C_{10}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel
(vgl. *S.* 322). B. Aus Propionaldehyd-p-tolyldiazon beim Erhitzen mit Kupferchlorür auf 180° (ARBUSOW, TICHWINSKY, *B.* 43, 2303; *Ж.* 45, 73). — Nadeln (aus Petroläther). F: 74—74,5°. Kp_{25} : 170—173°.



10. **Verbindung** $C_{10}H_{11}N$ **unbekannter Konstitution**. V. Im Vakuumteer der Fettkohle von Montrambert (PICTET, KAISER, LABOUCHERE, *C. r.* 165, 114; *P.*, *A. ch.* [9] 10, 290). — Kp : 250—255°. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{11}N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

4. Stammkerne $C_{11}H_{13}N$.

1. **2.4-Dimethyl-dihydrochinolin** $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_2C_6H_7N$.
Dimeres 2.4-Dimethyl-dihydrochinolin $(C_{11}H_{13}N)_2$ s. bei 2.4-Dimethyl-chinolin (*S.* 153).

2. **2.6-Dimethyl-dihydrochinolin** $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_2C_6H_7N$.
Dimeres 2.6-Dimethyl-dihydrochinolin $(C_{11}H_{13}N)_2$ s. bei 2.6-Dimethyl-chinolin (*S.* 154).

3. **2.8-Dimethyl-dihydrochinolin** $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_2C_6H_7N$.
Dimeres 2.8-Dimethyl-dihydrochinolin $(C_{11}H_{13}N)_2$ s. bei 2.8-Dimethyl-chinolin (*S.* 154).

4. **1-Äthyl-1.2-dihydro-isochinolin** $C_{11}H_{13}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=CH \\ CH(C_2H_5) \cdot NH \end{smallmatrix}$

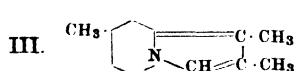
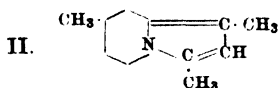
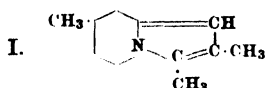
1.2-Diäthyl-1.2-dihydro-isochinolin $C_{13}H_{17}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=CH \\ CH(C_2H_5) \cdot N \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$. B. Aus

Isochinolin-jodäthylat beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid in Äther (WEDEKIND, BANDAUF, *A.* 401, 333). — Öl. Kp_{15} : 145—150°. — Färbt sich an der Luft erst gelb, dann rotbraun.

2 - Allyl - 1.2 - diäthyl - 1.2 - dihydro - isochinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{23}ON =$
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}(C_2H_5) \cdot \text{N}(C_2H_5)(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot OH \end{array}$ — Jodid. Zersetzt sich bei 174—175° (WEDEKIND, BANDAUF, A. 401, 334).

2 - Benzyl - 1.2 - diäthyl - 1.2 - dihydro - isochinoliniumhydroxyd $C_{20}H_{25}ON =$
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}(C_2H_5) \cdot \text{N}(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH \end{array}$ — Jodid $C_{20}H_{24}N \cdot I$. B. Aus 1.2-Diäthyl-1.2-dihydro-isochinolin bei Einw. von Benzyljodid (WEDEKIND, BANDAUF, A. 401, 333). Zersetzt sich bei etwa 213°.

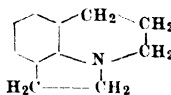
5. 1.2.5 (oder 1.3.5 oder 2.3.5) - Trimethyl-pyrrocolin, 1.2.5 (oder 1.3.5 oder 2.3.5) - Trimethyl-indolizin („Trimethylpyrindol“) $C_{11}H_{13}N$, Formel I oder II oder III.



Hydroxymethylat $C_{12}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_4N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{14}N \cdot I$. B. Aus 5-Methyl-pyrrocolin (S. 125) beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° (SCHOLTZ, Ar. 251, 673, 677). Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

6. 2 - Methyl - 3 - äthyl - indol, α - Methyl - β - äthyl - indol $C_{11}H_{13}N =$
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C}(C_2H_5) \\ \text{NH} \end{array} > C \cdot CH_3$ (S. 323). B. Aus Methylpropylketon-phenylhydrazon beim Erhitzen in Gegenwart von Kupferchlorür auf 185—210° (ARBUSOW, FRÜHAUF, ZK. 45, 695; C. 1913 II, 1474; A., ROTARMEL, C. 1933 I, 2935). — Kp_9 : 155—156°. D_4^{20} : 1,0415 (A., F.). — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_5O_7N_3$. Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 148—149° (A., F.).

7. 1.8-Äthylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1.7-Trimethyl-indolin, Lilolidin $C_{11}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 327). B. Beim Kochen von Indclin mit Trimethylchlorobromid (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, B. 51, 1219). — Kp_{15} : 156°. — Gibt bei der Kondensation mit Formaldehyd ein Öl, das bei Einw. von Bleidioxyd blauviolett wird. Beim Behandeln mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid und Zufügen von Chloranil zum Reaktionsprodukt erhält man eine grüne Färbung. — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.



Hydroxymethylat $C_{12}H_{15}ON = C_{11}H_{13}N(CH_3) \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht aus Lilolidin bei Einw. von Methyljodid (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, B. 51, 1219). — Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in Wasser Lilolidin. — Jodid $C_{11}H_{12}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol).

8. Verbindung $C_{11}H_{13}N$ unbekannter Konstitution. V. Im Vakuumteer der Fettknohe von Montrambert (PICTET, KAISER, LABOUCHÈRE, C. r. 165, 114; P., A. ch. [9] 10, 290). — Kp : 260—265°. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{13}N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 173°.

5. Stammkerne $C_{12}H_{15}N$.

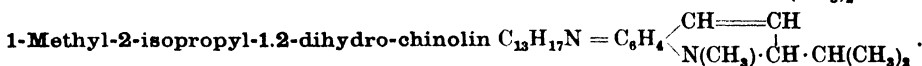
1. 2-Propyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{12}H_{15}N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$

1-Methyl-2-propyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{13}H_{17}N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}(CH_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$

B. Aus Chinolin-jodmethylat beim Behandeln mit Propylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, KESSLER, J. pr. [2] 98, 239; MEISENHEIMER, SCHÜTZE, B. 56 [1923], 1355) oder Propylmagnesiumjodid in Äther (v. BRAUN, AUST, B. 47, 3025). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{21} :

168—170° (v. BR., AU.); Kp_{13} : 152° (M., SCH.). Löst sich in verd. Säuren ohne Färbung (v. BR., AU.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (FR., K.; v. BR., AU.). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck bilden sich Methan und 2-Propyl-chinolin (M., SCH.). Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (v. BR., AU.), besser beim Kochen mit Natrium in Alkohol (M., SCH.) erhält man 1-Methyl-2-propyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. Einw. von Brom in Chloroform: FR., K. Reaktion mit Methyljodid: M., SCH. Einw. von Bromcyan: v. BR., AU. — Pikrat $C_{15}H_{17}N + C_6H_5O_7N_3$. Orangefarbene Krystalle. F: 72° (M., SCH.). Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin (M., SCH.). Beim Kochen mit Alkohol entstehen 1-Methyl-2-propyl-chinolinumpikrat und eine Verbindung $C_{19}H_{20}O_7N_4$ (s. u.) (M., SCH.; vgl. a. M., STOTZ, BAUER, B. 58 [1925], 2321).

Verbindung $C_{19}H_{20}O_7N_4$. B. Neben anderen Produkten aus dem Pikrat des 1-Methyl-2-propyl-1.2-dihydro-chinolins beim Kochen mit Alkohol (MEISENHEIMER, SCHÜTZE, B. 56 [1923], 1359; vgl. M., STOTZ, BAUER, B. 58 [1925], 2321). — Rotbraune Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 122°; löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther (M., SCH.). — Wird durch heiße Natronlauge zersetzt; beim Behandeln mit kalter Natronlauge und Äther erhält man in geringer Menge 1-Methyl-2-propyl-chinolinumpikrat (M., SCH.).



B. Aus Chinolin-jodmethylat und Isopropylmagnesiumbromid in Äther (FARUND, KESSLER, J. pr. [2] 98, 251). — Gelbes, leicht zersetzliches Öl. Kp : 268—274°¹⁾. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 184°¹⁾.

3. 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-carbazol, Carbazolin $C_{12}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (S. 332). B. Zur Bildung aus Carbazol durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor vgl. SCHMIDT, SIGWART, B. 45, 1784. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 80—90° 9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol-jodmethylat (SCHM., S., B. 45, 1784). Bei der Kondensation mit Chinon in Alkohol entsteht 2.5-Bis-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazolyl-(9)-benzochinon-(1.4) (S. 133) (SCHM., S., B. 46, 1494).

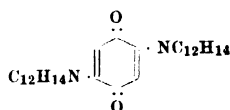
9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol $C_{13}H_{17}N = C_{12}H_{14}N \cdot \text{CH}_3$. B. Aus 9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol-jodmethylat beim Erhitzen (SCHMIDT, SIGWART, B. 45, 1785) oder beim Behandeln mit Silberoxyd und Destillieren des Reaktionsprodukts (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, B. 49, 2621). — Flüssigkeit. Kp_{748} : 294—295°; D_4^{20} : 1,035; n_D^{20} : 1,6248 (SCHM., S.). — Physiologische Wirkung: SCHM., S. — Pikrat $C_{13}H_{17}N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 143—144° (Zers.) (SCHM., S.). — Pikrolonat $C_{13}H_{17}N + C_{10}H_8O_6N_4$. Hellgelbe Nadeln. F: 174—175° (SCHM., S.).

9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol-hydroxymethylat $C_{14}H_{21}ON = C_{12}H_{14}N(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{OH}$. B. Das Jodid entsteht aus 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-carbazol beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 80—90° (SCHMIDT, SIGWART, B. 45, 1784) oder beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid und Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, NEUMANN, B. 49, 2621). — Das Jodid liefert beim Erhitzen (SCHM., S.) oder beim Behandeln mit Silberoxyd und Destillieren des Reaktionsprodukts (v. BR., H., N.) 9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol. Beim Behandeln des Chlorids mit Natriumamalgam entsteht als Hauptprodukt 9-Methyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazol; daneben bilden sich 2-Dimethylamino-1-phenyl-cyclohexan und 2-Dimethylamino-1-cyclohexyl-benzol (v. BR., H., N.). — Jodid $C_{14}H_{20}N \cdot \text{I}$. Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 194—195° (Zers.) (SCHM., S.), 187° (v. BR., H., N.). Leicht löslich in Alkohol und Methanol, schwer in Äther und kaltem Wasser (SCHM., S.).

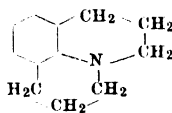
Verbindung $C_{29}H_{34}ON_3 = C_{12}H_{14}N(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{NC}_3\text{H}_4$. — Bromid $C_{29}H_{33}N_3 \cdot \text{Br}$. B. Aus 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-carbazol beim Behandeln mit Bromcyan und Pyridin (KÖNIG, BECKER, J. pr. [2] 85, 380). Dunkelrote Krystalle (aus verd. Methanol). F: 175°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., J. pr. [2] 85, 359. Färbt tannierte Baumwolle blaurot.

¹⁾ Wahrscheinlich findet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Zersetzung statt, so daß Kochpunkt sowie Schmelzpunkt des Pikrats unkorrekt sind (vgl. MEISENHEIMER, SCHÜTZE, B. 56 [1923], 1353; M., STOTZ, BAUER, B. 58 [1925], 2320).

2.5-Bis-[1.2.3.4.10.11-hexahydro-carbazolyl-(9)]-benzo-chinon-(1.4) $C_{30}H_{30}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.3.4.10.11-Hexahydro-carbazol bei Einw. von Chinon in Alkohol (SCHMIDT, SIGWART, *B.* **46**, 1494). — Braune Krystalle. *F.*: 199° bis 200°. Zersetzt sich bei ca. 250°. Schwer löslich in Methanol und Alkohol, leichter löslich in Äther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe.

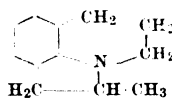


4. 1.8-Trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Julolidin $C_{12}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 332). *B.* Zur Bildung aus Tetrahydrochinolin durch Kochen mit Trimethylenchlorobromid vgl. v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1224. Man erhält das Hydrobromid bezw. Hydrojodid aus N-[γ -Brom-propyl]-tetrahydrochinolin bezw. N-[γ -Jod-propyl]-tetrahydrochinolin beim Erhitzen auf dem Wasserbad (JONES, DUNLOP, *Soc.* **101**, 1753). — Kp_{17} : 155—156° (v. Ba., H., W.). — Liefert beim Erwärmen mit Formaldehyd Bis-[1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(6)]-methan, das als Bis-jodmethylat isoliert wird (Syst. No. 3489) (v. Br., H., W.). — Hydrobromid. *F.*: 227° (J., D.). — Hydrojodid. *F.*: 223° (J., D.). — Pikrat. *F.*: 171° (v. Br., H., W.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.



Hydroxymethylat $C_{13}H_{19}ON = C_{12}H_{15}N(CH_3) \cdot OH$ (*S.* 332). Die aus dem Jodid mit Silberoxyd freigemachte Base zerfällt bei der Destillation in Julolidin und Methanol (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1225). Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam Julolidin und die Verbindung $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} N \cdot CH_3$ (*S.* 116).

5. 2-Methyl-1.7-trimethylen-indolin, α_1 -Methyl-lilolidin¹⁾ $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 2-Methylindolin mit Trimethylenchlorobromid (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1221). — Kp_{15} : 165—167°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Wird beim Aufbewahren dunkel. Gibt mit Ferrichlorid und anderen Oxydationsmitteln eine rote Färbung. — Pikrat $C_{12}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 140°.



Hydroxymethylat $C_{13}H_{19}ON = CH_2 \cdot C_{11}H_{12}N(CH_3) \cdot OH$. Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam 1.2-Dimethyl-7-propyl-indolin (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, *B.* **51**, 1221). — Jodid $C_{13}H_{18}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 202°.

6. Verbindung $C_{13}H_{15}N$ unbekannter Konstitution. *V.* Im Vakuumteer der Fettkohle von Montrambert (PICTET, KAISER, LABOUCHÈRE, *C. r.* **165**, 114; *P., A. ch.* [9] **10**, 290). — Kp : 270—280°. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 166°.

6. Stammkerne $C_{13}H_{17}N$.

1. 3.3-Dimethyl-2-phenyl-3.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{13}H_{17}N =$ $H_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Aus ω, ω -Dimethyl- ω -[γ -chlor-propyl]-acetophenon beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (HALLER, RAMART-LUCAS, *A. ch.* [9] **8**, 12). — Kp_{17} : 150° bis 151°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Löslich in verd. Salzsäure. — Wird an der Luft gelb. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure das Hydrochlorid des ω, ω -Dimethyl- ω -[γ -amino-propyl]-acetophenons. — $C_{13}H_{17}N + HCl$. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther.

2. 2-Isobutyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{13}H_{17}N = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH:CH \\ \diagdown NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$

1-Methyl-2-isobutyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{14}H_{19}N =$

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH=CH \\ \diagdown N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus Chinolin-jodmethylat beim Erwärmen mit Isobutylmagnesiumjodid oder Isobutylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] **98**, 248; MEISENHEIMER, STOTZ, BAUER, *B.* **58** [1925], 2322). — Rotgelbes Öl von unangenehmem Geruch. Kp_{12} : 143—144° (M., St., B.). Die Lösung in Säuren ist farblos

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung vgl. *Hptw.* Bd. XX, *S.* 327.

(M., St., B.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (Fr., K.; M., St., B.). Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Methan und 2-Isobutyl-chinolin (M., St., B.). Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol entsteht 1-Methyl-2-isobutyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (M., St., B.). — Pikrat $C_{14}H_{19}N + C_6H_5O_7N_3$. Orangegelbe Krystalle. F: 92—94° (M., St., B.). Wird am Licht dunkel. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, schwerer in Benzol und Toluol, unlöslich in Ligroin. Liefert beim Umlösen ein in Nadeln krystallisierendes dunkelrotes Produkt.

3. **3-Äthyl-2-propyl-indol**, β -Äthyl- α -propyl-indol $C_{13}H_{17}N$ = $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_2H_5) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} \diagup C \cdot CH_2 \cdot C_3H_5$. B. Aus Dipropylketon-phenylhydrazon beim Erhitzen auf 175—260° in Gegenwart von Kupferchlorür (ARBUSOW, WAGNER, *Ж.* 45, 697; *C.* 1913 II, 1474). — Tafeln. F: 45,5°. Zersetzt sich beim Aufbewahren sowie beim Umlösen aus Ligroin. — Pikrat $C_{13}H_{17}N + C_6H_5O_7N_3$. Dunkelbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 117,5°.

7. **3-Methyl-3-äthyl-2-phenyl-3.4.5.6-tetrahydro-pyridin** $C_{14}H_{19}N$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot C_2H_5$. B. Aus ω -Methyl- ω -äthyl- ω -[γ -chlor-propyl]-acetophenon beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (HALLER, RAMART-LUCAS, *A. ch.* [9] 8, 18). — Kp_{15} : 160—161°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol; löslich in Salzsäure. — $C_{14}H_{19}N + HCl$. Krystallinisch.

G. Stammkerne $C_nH_{2n-11}N$.

1. Stammkerne C_9H_7N .

1. **2,3-Benzo-pyridin**, **Chinolin** C_9H_7N , s. nebenstehende Formel (*S.* 339).



Bildung und Darstellung.

Neben anderen Produkten beim Leiten eines Gemisches von Acetylen, Ammoniak und Wasserstoff durch Röhren aus „MARQUARDTScher Masse“ bei ca. 650° (R. MEYER, WESCHE, *B.* 50, 434). Beim Behandeln der Acetaldehyd-Verbindung des o-Nitro-phenylmilchsäurealdehyds (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 548) mit Zinkstaub und Essigsäure (HELLER, *B.* 43, 1916). Beim Erhitzen von 50 g Anilin-chlorostannat ($2C_6H_7N + 2HCl + SnCl_4$) mit 50 g Glycerin und 50 g konz. Schwefelsäure; Ausbeute 80% der Theorie (DRUCE, *Chem. N.* 117, 347).

Physikalische Eigenschaften.

Kp_{760} : 238,0° (korr.) (TIMMERMANS, *C.* 1911 II, 1015). D_4^{20} : 1,0899 (THOLE, *Ph. Ch.* 74, 685); D_4^{25} : 1,1026; D_4^{30} : 1,0841; D_4^{35} : 1,0673; D_4^{40} : 1,0509 (SCHWERS, *J. Chim. phys.* 9, 54); D_4^{45} : 1,1004; D_4^{50} : 1,0925; D_4^{55} : 1,0085; D_4^{60} : 0,9673 (BRAMLEY, *Soc.* 109, 36; vgl. a. Br., *Soc.* 109, 449); Dichte D_4 zwischen —21° (1,124) und +230° (0,924); JAEGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 158; zwischen 99° (1,0309) und 125° (1,0085); BASKOW, *Ж.* 50, 614; *C.* 1923 III, 1026. Viscosität bei 25°: 0,03372 g/cm sec (Th.), 0,0338 g/cm sec (SSACHANOW, PISCHENBOROWSKI, *Ж.* 47, 854; *C.* 1916 I, 1006); bei 99°: 0,00752 g/cm sec und bei 104°: 0,00706 g/cm sec (Ba.); Viscosität zwischen 9,8° (0,04805 g/cm sec) und 175° (0,00547 g/cm sec): Br., *Soc.* 109, 36; vgl. a. Br., *Soc.* 109, 451. Oberflächenspannung zwischen —21° (49,1 dyn/cm) und +230° (23,0 dyn/cm): J.; vgl. a. MORGAN, McAFEE, *Am. Soc.* 33, 1276. Spezifische Wärme zwischen 0° und 20°: 0,352 cal/g (Br., *Soc.* 109, 511). n_D^{20} : 1,6305; n_D^{25} : 1,6218 (SCHWERS, *J. Chim. phys.* 8, 694); n_D^{30} : 1,6152; n_D^{35} : 1,6235; n_D^{40} : 1,6458 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] 28, 218). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes, der Flüssigkeit und der Lösung in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 97, 1038; der Lösung in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 99, 1258; LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 59; ultraviolettes Absorptionsspektrum von Chinolin, salzsaurem Chinolin und jodwasserstoffsäurem Chinolin in Chloroform: HANTZSCH, *B.* 44, 1824. Fluoreszenzspektrum der Lösung in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: L., v. E.; vgl. a. DICKSON, *C.* 1912 I, 27. Dielektr.-Konst. bei 18,4°: 8,9 ($\lambda = 60$ cm) (DOBROSSERDOW, *Ж.* 43, 130; *C.* 1911 I, 955). Elektrische Doppelbrechung: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* 17, 15. Einfluß auf das Potential der Wasserstoff-Elektrode: MAZZUCHELLI, *R. A. L.* [5] 24 I, 141. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 7, 23; 9, 84; *A. ch.* [8] 19, 59. Magnetische Doppelbrechung: C., MOU., *A. ch.* [8] 28, 225.

Verteilung von Wasserstoffperoxyd zwischen Wasser und Chinolin: WALTON, LEWIS, *Am. Soc.* **38**, 636. Löslichkeit von Chinolin in wäBr. Lösungen der Alkalisalze verschiedener organischer Säuren: NEUBERG, *Bio. Z.* **70**, 123—166. Thermische Analyse der binären Systeme mit Phenol und 2-Chlor-phenol s. bei additionellen Verbindungen mit diesen (S. 137). Thermische Analyse des Systems mit Benzoesäure (bildet eine unbeständige Verbindung mit 50 Mol-% Chinolin, die sich oberhalb 23° zersetzt und mit Chinolin ein Eutektikum bei —40,6° und 83 Mol-% Chinolin gibt): BASKOW, *Ж.* **50**, 595; *C.* **1923** III, 1026. Erstarrungspunkte von Gemischen mit Isochinolin: WEISSGERBER, *B.* **47**, 3176. Kryoskopisches Verhalten von Chinolin in Schwefel: BECKMANN, PLATZMANN, *Z. anorg. Ch.* **102**, 206. Kryoskopisches Verhalten von p-Nitroso-dimethylanilin in Chinolin: KREMANN, WLK, *M.* **40**, 64. Dichte wäBr. Lösungen: SCHWERS, *J. Chim. phys.* **8**, 695; **9**, 55. Dichte und Viscosität von Gemischen mit Phenol: BRAMLEY, *Soc.* **109**, 36; mit 2-Chlor-phenol und 2-Nitro-phenol: BR., *Soc.* **109**, 449, 451, 457; mit Benzoesäure: BASKOW, *Ж.* **50**, 614; *C.* **1923** III, 1026. Dichte und Viscosität der Lösungen von Silbernitrat in Chinolin: SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKI, *Ж.* **47**, 854; *C.* **1916** I, 1006. Geschwindigkeit der Diffusion in Methanol: SVEDBERG, ANDREEN-SVEDBERG, *Ph. Ch.* **70**, 153; THOVERT, *Ann. Physique* [9] **2**, 419. Wärmetönung beim Mischen mit 2-Chlor-phenol und spezifische Wärme der entstehenden Gemische: BR., *Soc.* **109**, 511. Brechungsindex der Lösungen in Wasser: SCHW., *J. Chim. phys.* **8**, 695; in Methanol: Sv., A.-Sv. Elektrische Leitfähigkeit von Chinolin in Essigsäure und Propionsäure: SS., *Ж.* **43**, 528; *C.* **1911** II, 418. Elektrische Leitfähigkeit der Gemische mit Benzoesäure: BA., *Ж.* **50**, 605; *C.* **1923** III, 1026. Elektrische Leitfähigkeit der Chinolin-Lösungen von Silbernitrat: SS., PRSCH.; SS., *Ph. Ch.* **83**, 149; PEARCE, *J. phys. Chem.* **19**, 26; von Kobalt(II)-chlorid: PE.; von Anilinhidrobromid: SS.; PE.; von Tetraisoamylammoniumjodid: WALDEN, *C.* **1914** I, 451. Elektrische Doppelbrechung der Lösungen in Benzol: LIPP-MANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Zerstäubungs-Elektrizität von Chinolin enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **40**, 242.

Einfluß von Chinolin auf die optische Drehung und auf die Löslichkeit der d-Camphocarbonsäure in m-Xylol und auf die Geschwindigkeit der Abspaltung von Kohlendioxyd aus d-Camphocarbonsäure in 2-Nitro-toluol, m-Xylol und Acetophenon bei 80°: BREIDIG, *Z. El. Ch.* **24**, 287—294. Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd in Chinolin-Lösung durch verschiedene Salze: WALTON, JONES, *Am. Soc.* **38**, 1956.

Chemisches Verhalten.

Chinolin liefert beim Hydrieren mit 2 Mol Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck bei Gegenwart von kolloidalem Platin in Essigsäure Tetrahydrochinolin (SKITA, W. A. MEYER, *B.* **45**, 3594); beim Behandeln mit überschüssigem Wasserstoff unter den gleichen Bedingungen (SK., M.) oder in Gegenwart von fein verteiltem, besonders aktivem Nickel bei 130—140° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **158**, 310) entsteht trans-Dekahydrochinolin. Über die Reduktion von Chinolin mit Zink und Salzsäure vgl. a. HELLER, *B.* **44**, 2114. Chinolin liefert beim Erhitzen mit Natriumamid in Toluol, Xylol, Petroleum oder Vaseline auf Temperaturen zwischen 80° und 150° Dichinoly(2.3'), Dichinolin (S. 138), 2-Amino-chinolin und sehr wenig 4-Amino-chinolin (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, *Ж.* **46**, 1232; *C.* **1915** I, 1065; TSCH., SAZEPINA, *Ж.* **50**, 554; *C.* **1923** III, 1023). Überführung von Chinolin in ein Aminochinolin beim Erhitzen mit Hydroxylamin und Ferrosulfat in konz. Schwefelsäure auf 180—190°: DÉ TURSKI, D. R. P. 287756; *C.* **1915** II, 1034; *Frdd.* **12**, 120. Sulfurierung von Chinolin mit rauchender Schwefelsäure (50% SO₃) bei 30—40°: WEISSGERBER, *B.* **47**, 3179. Kinetik der Reaktion von Chinolin mit Propylbromid, Isopropylbromid, Isobutylbromid und Isoamylbromid in Isoamylalkohol bei 92,6°: LONG, *Soc.* **99**, 2165; mit Allylbromid in Alkohol bei 40,0°: THOMAS, *Soc.* **103**, 599. Chinolin gibt beim Behandeln mit Bromcyan und wasserfreier Blausäure in Benzol bei Zimmertemperatur „Chinolindicvanid“ (S. 138) (MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* **47**, 761). Verhalten von Chinolin gegen Benzolsulfochlorid: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* **39**, 2452. Chinolin liefert beim Behandeln mit je 1 Mol N-Phenyl-benzimidchlorid und Blausäure in Äther bei Zimmertemperatur das salzsaure Salz des 1-[α -Phenylimino-benzyl]-2-cyan-1.2-dihydro-chinolins(?) (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* **47**, 757). Gibt mit 4-Phenyl-chinaldinsäurechlorid in Benzol bei Zimmertemperatur die Verbindung C₂₅H₁₆ON₃ (s. bei 4-Phenyl-chinaldinsäurechlorid, Syst. No. 3265) (BESTHORN, *B.* **46**, 2766).

Physiologische Wirkung und Analytisches.

Giftwirkung von Chinolin auf die Keimung von Gerste: TRAUBE, ROSENSTEIN, *Bio. Z.* **95**, 97; auf das Wachstum von Weizen: CAMERON, *J. phys. Chem.* **14**, 421.

Verhalten von Chinolin bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 275.

Salze und additionelle Verbindungen des Chinolins.

Verbindungen mit Halogenen und mit einfachen anorganischen Säuren.

$C_9H_7N + ClI$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 156–157° (KOH, KLEIN, M. 33, 967). — $C_9H_7N + HCl$. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: TURNER, Soc. 99, 893. — $C_9H_7N + 2HCl$. Schmilzt unscharf bei 48,5–57° (EPHRAIM, B. 47, 1841). Dampfdruck des Chlorwasserstoffs über dem Dihydrochlorid zwischen 0° und 62°: E. — $C_9H_7N + HCl + ClI$. Gelbe Krystalle (aus Salzsäure). F: 118–120° (KO., KL.). Gibt mit kaltem Wasser die Verbindung $C_9H_7N + ClI$. — $C_9H_7N + 2HBr$. Dampfdruck des Bromwasserstoffs über dem Dihydrobromid zwischen –8° und +59°: E., HOCULI, B. 48, 635. — Hydrobromide von ungewisser Zusammensetzung. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: T. Elektrische Leitfähigkeit in Chloroform und Bromal: SSACHANOW, PRSCHEBOROWSKY, Z. El. Ch. 20, 40. — $C_9H_7N + HI$. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: T. — $C_9H_7N + 2HI$. Schmilzt zwischen 30° und 40° (E., H.). Dampfdruck des Jodwasserstoffs über dem Dihydrojodid zwischen 0° und 46,5°: E., H. — $C_9H_7N + HClO_3$. Gelbliche Krystalle. F: 66–67° (DATTA, CHOUDHURY, Am. Soc. 38, 1084). Verpufft bei Berührung mit einer Flamme oder mit konz. Schwefelsäure. Sehr hygroskopisch. Löslich in Alkohol und Wasser. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — $C_9H_7N + H_2SO_4$. Addiert bei –75° 3 Mol Salzsäure (v. KORCZYŃSKI, B. 43, 1824). — $C_9H_7N + H_3AsO_4$. Hellgelbe Plättchen (aus Wasser). Färbt sich bei 250° dunkel, zersetzt sich bei 272° (MAQUENNESCHER BLOCK) (FRÄNKEL, LÖWY, B. 46, 2548). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Verbindungen mit Metallsalzen und mit komplexen Säuren.

$C_9H_7N + HBr + CuBr$. Gelber krystalliner Niederschlag. Zersetzt sich langsam bei Zimmertemperatur (DATTA, SEN, Am. Soc. 39, 758). — $C_9H_7N + HI + CuI$. Roter Niederschlag. Wird durch Wasser zersetzt (D., S.). — $2C_9H_7N + CuSCN$. Gelbe Nadeln (WALTON, LIANG, Am. Soc. 41, 1028). — $2C_9H_7N + 2HI + CuI_2$. Roter Niederschlag. Wird durch Wasser zersetzt (D., Soc. 103, 432). — $3C_9H_7N + 2Cu(SCN)_2$. Gelbe Krystalle (W., L.). — $C_9H_7N + HBr + AgBr$. Krystallines Pulver. F: 180° (D., S.). Wird durch Wasser zersetzt. — $C_9H_7N + HI + 2AgI$. Weißer Niederschlag (D., GHOSH, Am. Soc. 36, 1021). — $2C_9H_7N + AgSCN$. Krystallpulver (W., L.). — $C_9H_7N + HBr + AuBr_3$. Rostbraune Prismen (GUTBIER, HUBER, Z. anorg. Ch. 85, 396). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. — $2C_9H_7N + 2HI + AuI_3$. Schwarz, krystallinisch. Schwer löslich in Wasser mit hellgelber Farbe (GUPTA, Am. Soc. 36, 750).

$C_9H_7N + Zn(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Krystallpulver (WALTON, LIANG, Am. Soc. 41, 1028). — $2C_9H_7N + 2HI + CdI_2$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (DATTA, Am. Soc. 35, 951). — $2C_9H_7N + Cd(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Krystallpulver (W., L.). — $2C_9H_7N + HgSCN$. Krystalle (W., L.). — $2C_9H_7N + HgBr_2$. F: ca. 148° (STARONKA, C. 1910 II, 1743). Schmelzpunkte einiger Gemische mit Chinolin: St. — $2C_9H_7N + HgI_2$. Geht bei 140° in die Verbindung $C_9H_7N + HgI_2$ über (St.). — $C_9H_7N + HgJ_2$. F: 169° (St.). — $2C_9H_7N + 2HI + HgI_2$. Gelber Niederschlag (D., Am. Soc. 35, 955). — $3C_9H_7N + Hg(CN)_2$. Thermische Analyse des Systems mit Chinolin (Umwandlungspunkt bei 60° und 66,6(?) Mol-% Chinolin): St. — $2C_9H_7N + Hg(SCN)_2$. Hellgelbe Krystalle (W., L.).

$C_9H_7N + BBr_3$. B. Aus den Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff (JOHNSON, J. phys. Chem. 16, 21). Ziemlich beständig. Wird durch kalte Alkalilaugen langsam zersetzt.

$C_9H_7N + HCl + SnCl_2$. Nadeln. F: 127° (DRUCE, Chem. N. 118, 90). — $2C_9H_7N + 2HCl + SnCl_4$. Blättchen oder Nadeln (aus konz. Salzsäure). F: 259° (DR.), 266° (PFEIFFER, A. 376, 321). Ziemlich beständig an der Luft (Pr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in siedendem Eisessig, unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther; leicht löslich in verd. Salzsäure und kalter konzentrierter Salpetersäure (Pr.). — $2C_9H_7N + 2HBr + SnBr_4$. Gelbe Blättchen (aus konz. Bromwasserstoffsäure). F: 258–261° (Pr.). Ziemlich beständig an der Luft. — $2C_9H_7N + 2HI + SnI_4$. Schwarze Nadeln (Pr.). Zersetzt sich langsam. — $C_9H_7N + HCl + PbCl_2$. Weißer Niederschlag (DATTA, SEN, Am. Soc. 39, 754). — $C_9H_7N + HBr + PbBr_2$. Weißer Niederschlag. Beginnt bei 320° sich zu zersetzen (D., S.). — $2C_9H_7N + 2HCl + PbCl_4$. Citronengelbe Nadeln. Sehr schwer löslich (GUTBIER, WISSMÜLLER, J. pr. [2] 90, 508).

$C_9H_7N + AsCl_3$. B. Aus den Komponenten in Äthylacetat (FRÄNKEL, LÖWY, B. 46, 2548). Weiß. F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Ist an der Luft beständig. — $2C_9H_7N + 2HCl + BiCl_3$. Weißer Niederschlag (DATTA, SEN, Am. Soc. 39, 756). — $2C_9H_7N + 2HBr + BiBr_3$. Hellgelber Niederschlag (D., S.).

$2C_9H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Prismen (GUTBIER, FLURY, J. pr. [2] 86, 154, 159). Monoklin (?) (LENK). — $2C_9H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Rote bis orangefarbene Krystalle (G., FL., J. pr. [2] 86, 165). — Salz der Dioxalatoäthylendiaminchromsäure $C_9H_7N + H[Cr en(C_2O_4)_2]$. B. Aus der Verbindung $[Cr en(C_2O_4)_2]K + KI + 2H_2O$ (Ergw. Bd. III/IV,

S. 402) und salzsaurem Chinolin in warmem Wasser (WERNER, *A.* 406, 294). Bordeauxrote Nadeln (aus Wasser). — Chinolinsalz einer Brenzcatechinmolybdänsäure: WEINLAND, GAISSER, *Z. anorg. Ch.* 108, 241. — Chinolinsalz einer Disalicylatomolybdänsäure: WEIL, ZIMMERMANN, *Z. anorg. Ch.* 108, 260. — $C_9H_7N + HCl + WOCl_3$. Braunes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kalter konzentrierter Salzsäure; zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft (COLLENBERG, *Z. anorg. Ch.* 102, 273). — $2C_9H_7N + UO_2SO_4$ (INGHILLERI, GORI, *C.* 1912 I, 983). — $2C_9H_7N + UO_2(NO_3)_2$. Verhalten beim Kochen mit Wasser: I., G. — Verbindungen mit Uranylacetat: $2C_9H_7N + UO_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Grüne Krystalle (I., G.). Löslich in Alkohol und verd. Säuren. Verwittert an der Luft unter Bildung des Salzes $C_9H_7N + UO_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (s. u.). — $2C_9H_7N + UO_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 + 2CH_3 \cdot CO_2Na$. Unlöslich in kalter Essigsäure (I., G.). — $2C_9H_7N + UO_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 + 2CH_3 \cdot CO_2K$ (I., G.). — $C_9H_7N + UO_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (I., G.). — Verbindungen mit Uranyloxalat: $2C_9H_7N + UO_2(C_2O_4)$. Löslich in verd. Mineralsäuren (I., G.). — $2C_9H_7N + UO_2(C_2O_4) + 2Na_2C_2O_4$ (I., G.). — $2C_9H_7N + UO_2(C_2O_4) + 2K_2C_2O_4$ (I., G.). — Verbindung mit Uranyltartrat $2C_9H_7N + UO_2C_4H_4O_8$ (I., G.).

$3C_9H_7N + Fe(SCN)_3$. Fast schwarze Krystalle (BARBIERI, PAMPANINI, *R. A. L.* [5] 19 II, 594). — $2C_9H_7N + NiI_2$. Gelblichgrüne, mikroskopische Nadeln (EPHRAIM, LINN, *B.* 46, 3754).

$2C_9H_7N + 2HCl + RuCl_3$. Dunkelhote Krystalle (aus verd. Salzsäure) (GUTHRIER, KRAUSS, *J. pr.* [2] 91, 112). — $2C_9H_7N + 2HCl + RuCl_4$. Schwarze Kryställchen (G., K., *J. pr.* [2] 91, 115). — $2C_9H_7N + 2HBr + PdBr_4$. Schwarzbraune Nadelchen. Zersetzlich (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* 95, 159).

$2C_9H_7N + 2HCl + OsCl_4$. Gelbrote Nadeln (G., *B.* 44, 311). Monoklin (LENK). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und verd. Salzsäure. — $2C_9H_7N + IrCl_4$. Dunkelrotbrauner krystallinischer Niederschlag (G., *Z. anorg. Ch.* 89, 342). — $C_9H_7N + IrCl_4$. Zu der von RENZ (*Z. anorg. Ch.* 36, 106) unter dieser Formel beschriebenen Verbindung (*Hptw.* Bd. XX, S. 349) vgl. G., *Z. anorg. Ch.* 89, 342. — $2C_9H_7N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Prismen und rubinrote Nadeln (G., *B.* 43, 3232). Monoklin (LENK). F: 254–255° (unkorr.; Zers.). — $2C_9H_7N + 2HI + PtI_4$. Schwarzer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (DATTA, *Am. Soc.* 35, 1187).

Salze und additionelle Verbindungen aus Chinolin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuchs abgehandelt sind.

Verbindung mit Tetrabromkohlenstoff $C_9H_7N + CBr_4$. Nadeln (aus Chloroform). F: 142° (DEHN, DEWEY, *Am. Soc.* 33, 1596). — Verbindung mit Jodoform $2C_9H_7N + CHI_3$. Rötlichbraune Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 132° (DEHN, CONNER, *Am. Soc.* 34, 1414). — Verbindung mit Tetraiodäthylen $C_9H_7N + C_2I_4$. Nadeln (aus Chloroform oder Alkohol). F: 132° (DEHN, *Am. Soc.* 34, 294). — Verbindungen mit 1.3.5-Trinitro-benzol: $C_9H_7N + C_6H_3O_6N_3$. Farblos. F: ca. 75° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 794). — $C_9H_7N + 2C_6H_3O_6N_3$. Die von NOELTING, SOMMERHOFF (*B.* 39, 78) unter dieser Formel beschriebene Verbindung (*Hptw.* Bd. XX, S. 349) wird von ST., B. (*Soc.* 97, 795) als Gemisch angesehen.

Verbindungen mit Phenol: $3C_9H_7N + 2C_6H_6O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: ca. 22°; bildet je ein Eutektikum mit Chinolin (bei –24,1° und 95,0 Mol-% Chinolin) und mit der Verbindung $C_9H_7N + 2C_6H_6O$ (bei –4,6° und 42,5 Mol-% Chinolin) (BRAMLEY, *Soc.* 109, 472). — $C_9H_7N + 2C_6H_6O$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: ca. 7°; bildet je ein Eutektikum mit der Verbindung $3C_9H_7N + 2C_6H_6O$ (bei –4,6° und 42,5 Mol-% Chinolin) und mit Phenol (bei –0,7° und 22,4 Mol-% Chinolin) (BR.). — Verbindung mit 2-Chlor-phenol $C_9H_7N + C_6H_5OCl$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 47,4°; bildet je ein Eutektikum mit Chinolin (bei –27,6° und 90,4 Mol-% Chinolin) und mit 2-Chlor-phenol (bei –10,9° und 10,9 Mol-% Chinolin) (BR., *Soc.* 109, 488). — Chinolinpikrat $C_9H_7N + C_6H_3O_7N_3$. F: 204° (VANZETTI, GAZZABIN, *R. A. L.* [5] 24 II, 531; *G.* 46 I, 149). Wärmetönung der Bildung aus den Komponenten in Alkohol: V., G. — Verbindung mit Hydrochinon $2C_9H_7N + C_6H_6O_2$. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 419.

Salz der Brommaleinsäure $C_9H_7N + C_4H_3O_2Br$. *B.* Durch Erhitzen von Mesodibrombernsteinsäure mit Chinolin (PFEIFFER, LANGENBERG, *B.* 43, 2931). Nadeln (aus Wasser). F: 114–115° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. — Salz der d-Campfersäure $2C_9H_7N + C_{10}H_{18}O_4 + 2H_2O$. Zerfließliche Krystalle. F: 75–80° (HILDITCH, *Soc.* 99, 228, 236). $[\alpha]_D^{20}$: +19,2° (Alkohol; c = 5). — Verbindung mit Thioharnstoff und Jodwasserstoff $C_9H_7N + HI + 2CH_3N_2S$. Gelbe Nadeln. F: 137° (ATKINS, WERNER, *Soc.* 101, 1989). — Salz der 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure $C_9H_7N + C_7H_3O_7N_2$. Citronengelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 224,5–225° (MORGENSTERN, *M.* 31, 294). Spaltet bei gewöhnlicher Temperatur langsam Chinolin ab. — Salz der 2-Nitro-4'-methoxy-stilben-carbonsäure-(4) $C_9H_7N + C_{16}H_{13}O_6N$.

Gelbe Krystalle (aus Chinolin) (Pr., B. 49, 2437). Gibt beim Behandeln mit Salzsäure die orangefarbene Modifikation der freien Säure (Ergw. Bd. X, S. 162). — Salze der d-Weinsäure: $2C_8H_7N + C_4H_6O_6 + 5H_2O$. Rotes Krystallpulver. F: 131° (H., Soc. 99, 229, 237). $[\alpha]_D^{20}$: +13,2° (Wasser; c = 5) (H.); $[\alpha]_D^{25}$: +13,5° (Wasser; c = 4) (CASALE, R. A. L. [5] 26 I, 436; G. 47 I, 194). — Saures d-Tartrat. $[\alpha]_D^{25}$: +14,9° (Wasser; c = 2,8) (C.). — Salz der Anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_8H_7N + C_{15}H_8O_4$. Nadeln (O. FISCHER, J. pr. [2] 92, 54). — Salz der [d-Campher]- π -sulfonsäure. $[\alpha]_D^{25}$: +27,9° (Chloroform; c = 5). (HILDITCH, Soc. 99, 228). — Salz der 5-Sulfo-salicylsäure $C_8H_7N + C_7H_6O_5S + H_2O$. Krystalle. Schmilzt wasserfrei bei 220° (PRUNIER, C. 1910 II, 885). Fast unlöslich in kaltem Chloroform, Äther, Aceton und Benzol, sehr leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser; 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 1,5 Tle. Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine violettrote Färbung.

Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-phenol. B. Aus Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin und Chinolin (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, Akad. Amsterdam Versl. 22 [1913], 298). Schmilzt unscharf bei 173 – 190° (Zers.). — Salz des Helianthins $C_8H_7N + C_{14}H_{15}O_3N_3S$. Orangerote Prismen und Platten. F: 194° (STARK, DEHN, Am. Soc. 40, 1579).

Verbindung mit Dimethylzinnchlorid $2C_8H_7N + 2HCl + (CH_3)_2SnCl_2$. B. Aus salzsaurem Chinolin und Dimethylzinnchlorid in methylalkoholischer Salzsäure (PFEIFFER, A. 376, 330). Nadeln (aus methylalkoholischer Salzsäure). F: 167° . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Verbindung mit Dimethylzinnbromid $2C_8H_7N + 2HBr + (CH_3)_2SnBr_2$. Nadeln, die beim Aufbewahren allmählich gelb werden. F: 134° ; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin (Pr.). — Verbindung mit Diäthylzinnchlorid $2C_8H_7N + 2HCl + (C_2H_5)_2SnCl_2$. Nadeln (aus chlorwasserstoffhaltigem Methanol). F: 136° ; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin (Pr.). — Verbindung mit Diäthylzinnbromid $2C_8H_7N + 2HBr + (C_2H_5)_2SnBr_2$. Nadelchen. F: 120 – 124° ; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin (Pr.). — Verbindung mit Diphenylzinnchlorid $2C_8H_7N + 2HCl + (C_6H_5)_2SnCl_2$. Blättchen. F: 133 – 140° ; sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Ligroin und Äther, leicht in Alkohol (Pr.). — Verbindung mit Diphenylzinnbromid $2C_8H_7N + 2HBr + (C_6H_5)_2SnBr_2$. Blättchen, die beim Aufbewahren gelblich werden. Der Schmelzpunkt ist nicht konstant, der höchste gefundene Schmelzpunkt betrug 130 – 131° ; leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Ligroin, Äther, Benzol und Wasser (Pr.). — Verbindung mit Methylorthostannonsäuretrichlorid $2C_8H_7N + 2HCl + CH_3 \cdot SnCl_3$. B. Aus Chinolin und Methylstannonsäure in konz. Salzsäure (Pr., A. 376, 325). Nadelchen (aus Alkohol). Sintert bei ca. 175° ; F: ca. 200° (Zers.). — Verbindung mit Methylorthostannonsäuretribromid $2C_8H_7N + 2HBr + CH_3 \cdot SnBr_3$. B. Aus Chinolin und Methylorthostannonsäuretribromid in konz. Bromwasserstoffsäure + Alkohol (Pr.). Gelbliche Nadeln. Erweicht bei 80° und ist bei ca. 145° (Zers.) geschmolzen.

Verbindung mit Fluorescein $3C_8H_7N + C_{20}H_{12}O_5$. Farblose Prismen. Zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich unter Abspaltung von Chinolin (O. FISCHER, HOFFMANN, B. 47, 1579).

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Chinolin.

Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$, „Dichinolin vom Schmelzpunkt 185° “. B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Chinolin mit Natriumamid in Toluol, Xylol, Petroleum oder Vaseline auf Temperaturen zwischen 80° und 150° (TSCHITSCHIBABIN, SAZEPINA, Zh. 50, 555; C. 1923 III, 1023). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 185° . — Geht an feuchter Luft langsam, rascher in mineralaurer Lösung oder beim Behandeln mit salpetriger Säure in Dichinoly-(2,3') über. — Die Salze mit anorganischen Säuren sind rot und schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{11}H_7N_3$ („Chinolindicyanid“). B. Aus 50 g Chinolin, 20 g Bromcyan und 6,5 g wasserfreier Blausäure in Benzol bei Zimmertemperatur (MUMM, HERREN-DÖRFER, B. 47, 761). — Krystalle (aus Methanol oder Ligroin). F: 100° . Löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Nimmt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol nahezu 2 Mol Wasserstoff auf. Liefert beim Kochen mit Eisessig Chinolin. Ist gegen methylalkoholische Salzsäure beständig. Gibt beim Behandeln mit methylalkoholischem Ammoniak eine isomere Verbindung $C_{11}H_7N_3$ [Nadeln; F: 136° ; verhält sich beim Hydrieren wie „Chinolindicyanid“].

Funktionelle Derivate des Chinolins.

Chinolin-hydroxymethylat, N-Methyl-chinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{11}ON = C_8H_7N(CH_3) \cdot OH$ (S. 351). B. Das Methylsulfat entsteht beim Erwärmen von je 1 Mol Chinolin und Dimethylsulfat in Benzol auf dem Wasserbad (KAUFMANN, WIDMER, B. 44, 2061). Das Pikrat entsteht aus Chinolin und 2.4.6-Trinitro-anisol bei Zimmertemperatur

(KOH, GRAUER, *M.* **34**, 1754). — Verhalten einer Lösung von Chinolin-jodmethylat in Nitrobenzol beim Schütteln mit fein verteiltem Silber und Sauerstoff: CONE, *Am. Soc.* **34**, 1705. N-Methyl-chinolinium-methylsulfat liefert bei der elektrolytischen Oxydation an einer Eisen-Anode in Gegenwart einer geringen Menge Kaliumferricyanid in Kalilauge (O. FISCHER, NEUNDLINGER, *B.* **46**, 2546) oder bei Oxydation mit überschüssigem Kaliumferricyanid in Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1977) N-Methyl-chinolon-(2). Das Jodid liefert beim Reduzieren mit Zinn und Salzsäure N-Methyl-tetrahydrochinolin (MEISENHEIMER, *A.* **385**, 138). Das Jodid gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge „Dimethyl-erythroapocyanin-hydrojodid“ (Syst. No. 3490) und „Dimethyl-xanthoapocyanin-hydrojodid“ (Syst. No. 3490) (Höchster Farbw., D. R. P. 154448; *C.* **1904** II, 967; *Frdl.* **7**, 326; KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44**, 695; vgl. DECKER, KAU., *J. pr.* [2] **84**, 239; KÖNIG, *B.* **55** [1922], 3294; MILLS, ORDISH, *Soc.* **1928**, 81). N-Methyl-chinolinium-methylsulfat gibt mit Nitromethan und alkoh. Natronlauge die Verbindung $C_{11}H_{13}O_2N_2$ [braungelbe Nadeln (aus Alkohol); F: ca. 210° (Zers.)], mit Benzylcyanid und Natriumäthylat-Lösung die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2$ [Kryställchen (aus Alkohol oder Benzol); F: 122—125° (unkorr.); leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser]; Chinolin-jodmethylat liefert mit Acetessigester in Natronlauge die Verbindung $C_{26}H_{28}O_5N_2$ [Blättchen (aus Äther); F: 146—147°; fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln] (KAU., D. R. P. 250154; *C.* **1912** II, 978; *Frdl.* **10**, 1317). Das Jodid gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in schwach alkalischer Lösung in Gegenwart von Natriumamalgam eine rotviolette Färbung (KAU., St., *B.* **44**, 685). — Chlorid $C_{10}H_{10}N \cdot Cl + H_2O$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösung in Wasser und in Alkohol: HANTZSCH, *B.* **44**, 1823. — Jodid $C_{10}H_{10}N \cdot I$. F (wasserfrei): 144,5°; hellgelbe Krystalle mit H_2O (aus Alkohol), F: 72°; gelbe Krystalle mit $1 C_6H_6$ (aus Benzol), F: ca. 133° (MEISENHEIMER, *A.* **385**, 137). Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol und in Chloroform: H.; zum Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Salzsäure vgl. a. DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **99**, 1261. Leicht löslich in Nitrobenzol mit hellorangeroter Farbe (CONE, *Am. Soc.* **34**, 1705). — N-Methyl-chinolinium-methylsulfat. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol (KAU., WIDMER, *B.* **44**, 2061). — $C_{10}H_{10}N \cdot I + CuI$. Carminrote Nadelchen (aus wäßr. Kaliumjodid-Lösung) (KOH, *M.* **33**, 919; DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 757). Löst sich in 50%iger wäßr. Kaliumjodid-Lösung bei Siedetemperatur zu ca. 2% (KO.). — Pikrat $C_{10}H_{10}N \cdot O \cdot C_6H_5(NO_2)_3$. F: 166° (KOH, GRAUER, *M.* **34**, 1754). — Verbindung mit Thioharnstoff $C_{10}H_{10}N \cdot I + 2CH_4N_2S$. Nadeln. F: 134° (ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1989).

S. 352, Z. I v. o. statt „Dimethyldihydrodichinolyt“ lies „Dimethyltetrahydrodichinolyt“.

Chinolin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5N(C_2H_5) \cdot OH$ (S. 352). Das Jodid gibt bei kurzem Erhitzen mit 1 Mol salzsaurem Hydroxylamin und 2 Mol Kalilauge ein rotes Produkt und eine Verbindung $C_{22}H_{25}ON_3$ [fast farblose Nadeln; F: 214° (Zers.)]; unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln] (KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44**, 689). Das Jodid gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge „Diäthyl-erythroapocyanin-hydrojodid“ (Syst. No. 3490) und „Diäthyl-xanthoapocyanin-hydrojodid“ (Syst. No. 3490) (Höchster Farbw., D. R. P. 154448; *C.* **1904** II, 967; *Frdl.* **7**, 326; KAU., St., *B.* **44**, 694; vgl. DECKER, KAU., *J. pr.* [2] **84**, 239; KÖNIG, *B.* **55** [1922], 3294; MILLS, ORDISH, *Soc.* **1928**, 81). Verhalten des Jodids gegen Phenylhydrazin + Kalilauge: KAU., St., *B.* **44**, 689. {Beim Erwärmen des Jodids mit Chinaldinjodäthylat . . . Schultz, *Tab.*, 7. Aufl., No. 923}); daneben entstehen „Diäthyl-erythroapocyanin-hydrojodid“ (Syst. No. 3490), N-Äthyl-tetrahydrochinolin und geringe Mengen einer Base, deren Pikrat bei 175—176° schmilzt (KAU., VONDERWAHL, *B.* **45**, 1409). — Jodid $C_{11}H_{12}N \cdot I$. Bei 25° lösen 100 g Wasser 301,3 g, 100 g Chloroform 1,78 g (PEDDLE, TURNER, *Soc.* **103**, 1205). Ebullioskopisches Verhalten in Wasser, Alkohol und Isoamylalkohol: TURNER, POLLARD, *Soc.* **105**, 1761, 1766, 1770; in Chloroform: T., *Soc.* **99**, 893; kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol, Urethan und p-Toluidin: T., Po. — $4C_{11}H_{12}N \cdot I + 3AuI_3$. Schwarzer körniger Niederschlag (GUPTA, *Am. Soc.* **36**, 750). — $C_{11}H_{12}N \cdot I + PbI_2$. Gelber Niederschlag. F: 190° (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 753). Wird langsam braun. — $C_{11}H_{12}N \cdot I + BiI_3$. Grauer Niederschlag. Zersetzlich (D., S.). — $2C_{11}H_{12}N \cdot I + PtI_4$. Grünlichschwarz. Sehr schwer löslich in Wasser (D., GHOSH, *Am. Soc.* **36**, 1019). — Pikrat $C_{11}H_{12}N \cdot O \cdot C_6H_5O_3N_3$. B. Aus Chinolin und Pikrinsäure-äthyläther auf dem Wasserbad (v. WALTHER, *J. pr.* [2] **91**, 331). Gelbe Blättchen (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 151°. Leicht löslich in warmem Wasser. — Verbindung mit Thioharnstoff $C_{11}H_{12}N \cdot I + 2CH_4N_2S$. Gelbe Prismen. F: 126° (ATKINS, WERNER, *Soc.* **101**, 1989).

N-[β-Azido-äthyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{12}ON_4 = C_6H_5N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{12}N_4 \cdot I$. B. Aus 2-Jod-1-azido-äthan und Chinolin bei mehrtägigem Aufbewahren (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 1282). Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). Wird bei 162° plötzlich tiefrot und schmilzt bei 162—164° unter völliger Zersetzung. — $2C_{11}H_{12}N_4 \cdot Cl + PtCl_4$. Bräunliche Nadeln (aus Wasser). F: 200° (Zers.). Unlöslich in siedendem Alkohol.

N-[2-Nitro-benzyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{13}O_3N_2 = C_6H_7N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Das Chlorid entsteht aus 2-Nitro-benzylchlorid und Chinolin (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 54). — $(C_{16}H_{13}O_3N_2)_2Cr_2O_7$. Krystallinisches Pulver (aus Wasser). Verkohlt bei 190—200°. — $C_{16}H_{13}O_3N_2 \cdot Cl + HgCl_2$. Sehr schwer löslich in Wasser.

N-[3-Nitro-benzyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{13}O_3N_2 = C_6H_7N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 55). — $(C_{16}H_{13}O_3N_2)_2Cr_2O_7$. Krystallinisches Pulver (aus Wasser). Verkohlt bei 190°. — $C_{16}H_{13}O_3N_2 \cdot Cl + HgCl_2$. Sehr schwer löslich in Wasser.

N-[4-Nitro-benzyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{13}O_3N_2 = C_6H_7N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog der 2-Nitro-Verbindung (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 56). — $(C_{16}H_{13}O_3N_2)_2Cr_2O_7$. Krystallinisches Pulver (aus Wasser). F: 176°. — $C_{16}H_{13}O_3N_2 \cdot Cl + HgCl_2$. Sehr schwer löslich in Wasser.

N-Triphenylmethyl-chinoliniumhydroxyd $C_{28}H_{23}ON = C_6H_7N(OH) \cdot C(C_6H_5)_3$. — Chlorid $C_{28}H_{22}N \cdot Cl$. B. Aus Triphenylmethylchlorid und Chinolin in Benzol (v. MEYER, P. FISCHER, *J. pr.* [2] **82**, 523). Prismen. F: 163°. Liefert beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol salzsaures Chinolin und Triphenylcarbinol bzw. Äthyl-triphenylmethyl-äther.

N-[3,4-Dioxy-phenacyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_7N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$ (S. 357). — Chlorid $C_{17}H_{14}O_3N \cdot Cl$. B. Aus N-[3,4-Dimethoxy-phenacyl]-chinoliniumbromid beim Erhitzen mit 38%iger Salzsäure auf 140—150° (MANNICH, HÜBNER, *C.* **1911** II, 694). Zersetzt sich bei 248°.

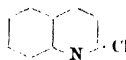
N-[3,4-Dimethoxy-phenacyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{19}H_{19}O_4N = C_6H_7N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. — Bromid $C_{19}H_{18}O_3N \cdot Br$. B. Aus 1 Mol ω -Brom-acetoveratron und 2 Mol Chinolin in siedendem Alkohol (MANNICH, HÜBNER, *C.* **1911** II, 694). Blaßgelbe Krystalle (aus Wasser). Färbt sich bei 80° dunkler und zersetzt sich bei 222°. Aus der wäßr. Lösung scheidet Ammoniak eine braunrote, amorphe Substanz ab. Gibt beim Erhitzen mit 38%iger Salzsäure auf 140—150° N-[3,4-Dioxy-phenacyl]-chinoliniumchlorid.

N-Diphenylaminoformyl-chinoliniumhydroxyd $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_7N(OH) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. — Chlorid $C_{22}H_{17}ON_2 \cdot Cl$. B. Aus 9 Tln. Diphenylcarbamidsäurechlorid und 20 Tln. Chinolin im Sonnenlicht (HERZOG, BUDY, *B.* **44**, 1593). Rötliche Krystalle (aus 10%iger Salzsäure). F: 135—137°. Beim Behandeln mit 1n-Natronlauge und Umsetzen der entstandenen Pseudobase (rötliches, amorphes Pulver) mit Methanol oder Alkohol erhält man 1-Diphenylaminoformyl-2-methoxy-1,2-dihydro-chinolin bzw. 1-Diphenylaminoformyl-2-äthoxy-1,2-dihydro-chinolin. — $2C_{22}H_{17}ON_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 232°.

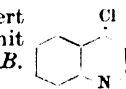
N-[α -Carboxy-benzyl]-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_7N(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_5$. B. Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von Chinolin mit Phenylchloroessigsäure auf dem Wasserbad (v. WALTHER, WEINHAGEN, *J. pr.* [2] **96**, 52). — Perchlorat. Zersetzt sich bei 120°. — $C_{17}H_{14}O_2N \cdot Cl + HgCl_2$. Rötliches Pulver. Sintert bei 56°, ist bei 140° geschmolzen.

Substitutionsprodukte des Chinolins.

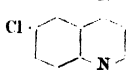
2-Chlor-chinolin C_9H_6NCl , s. nebenstehende Formel (S. 359). B. {Aus 1-Methyl- oder 1-Äthyl-chinolon-(2) . . . (O. FISCHER, *B.* **31**, 611)} oder besser auf 175° (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1977). Aus 1-Methyl-chinolon-(2) und Phosphorpentachlorid in siedendem p-Dichlorbenzol (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] **93**, 379). — F: 38°; Kp_{744} : 268° (P., R.). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad 2-Chlor-5-nitro-chinolin und 2-Chlor-8-nitro-chinolin (F., G.).



4-Chlor-chinolin C_9H_6NCl , s. nebenstehende Formel (S. 360). Liefert beim Kochen mit Äthyljodid und Behandeln des entstandenen Jodäthylats mit Chinaldin-jodäthylat Äthylrot (Syst. No. 3491) (KAUFMANN, VONDERWAHL, *B.* **45**, 1417).



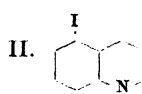
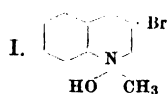
6-Chlor-chinolin C_9H_6NCl , s. nebenstehende Formel (S. 360). B. {Durch Erhitzen von 4-Chlor-anilin . . . (LA COSTE, *B.* **15**, 559); vgl. a. v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3171). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 6-Chlor-tetrahydrochinolin (v. BA., GR., R.).



Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONCl = C_6H_5ClN(CH_2) \cdot OH$ (S. 360). Das Jodid liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1-Methyl-6-chlor-tetrahydrochinolin (v. BRAUN, *B.* **49**, 1109).

¹⁾ Die von DZIERZGOWSKI (*Ж.* **25**, 284; *B.* **26** Ref., 812) und von v. HEYDEN Nachf. (D. R. P. 71312; *Fvdl.* **3**, 858) als N-[3,4-Dioxy-phenacyl]-chinoliniumchlorid (*Hptw.* Bd. XX, S. 357) beschriebene Verbindung ist nach einer Privatmitteilung von C. MANNICH das Chinolin-salz des 4-Chloracetyl-brenzcatechins.

3-Brom-chinolin-hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONBr$, Formel I (S. 363). — Jodid $C_{10}H_9BrN \cdot I$. F: 280° (Zers.) (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 50, 235).



5-Jod-chinolin C_9H_7NI , Formel II (S. 370).

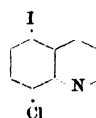
Liefert beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad 5-Jod-8-nitro-chinolin und eine Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 140—145° (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, A. 396, 69).

8-Jod-chinolin C_9H_7NI , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von diazotiertem 8-Amino-chinolin mit Kaliumjodid (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, A. 396, 57). — Farblose Nadeln (aus Alkohol), die am Licht rötlich werden. F: 36°. Flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5), beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure 8-Jod-5-nitro-chinolin. — $2C_9H_7NI + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 251°.



Hydroxymethylat $C_{10}H_{10}ONI = C_9H_7IN(CH_2) \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_9IN \cdot I$. B. Aus 8-Jod-chinolin und Methyljodid im Rohr bei 80—90° (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, A. 396, 58). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 200°. Liefert durch Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 1-Methyl-8-jod-chinolon-(2).

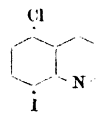
8-Chlor-5-jod-chinolin C_9H_6NClI , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Jod-8-amino-chinolin beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und nachfolgenden Behandeln mit Cuprochlorid (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, A. 396, 70). Aus 8-Chlor-5-amino-chinolin durch Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumjodid (H., F., SCH.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118°.



5-Chlor-6-jod-chinolin C_9H_6NClI , s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Jod-5-amino-chinolin durch Diazotierung in salzsaurer Lösung und Umsetzung mit Kupferchlorür (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, A. 396, 74). Aus 5-Chlor-6-amino-chinolin durch Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumjodid (H., F., SCH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°.



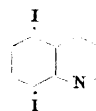
5-Chlor-8-jod-chinolin C_9H_6NClI , s. nebenstehende Formel. B. Aus 8-Jod-5-amino-chinolin durch Diazotieren in salzsaurer Lösung und nachfolgendes Umsetzen mit Cuprochlorid (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, A. 396, 62). Aus 5-Chlor-8-amino-chinolin durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Umsetzen mit Kaliumjodid (H., F., SCH., A. 396, 64; vgl. dazu H., F., SCH., A. 396, 53; CLAUS, GRAU, *J. pr.* [2] 48, 161). — Nadeln und Prismen (aus Alkohol). F: 138°; flüchtig mit Wasserdampf (H., F., SCH.). — Färbt sich am Licht bräunlich (H., F., SCH.). Läßt sich nicht nitrieren und bildet kein Jodmethylat (H., F., SCH.). — $2C_9H_6NClI + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln oder Prismen (aus alkoh. Salzsäure) (H., F., SCH.).



5,6-Dijod-chinolin $C_9H_6NI_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Jod-5-amino-chinolin durch Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumjodid (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, A. 396, 73). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Färbt sich am Licht dunkel.

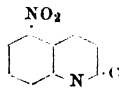


5,8-Dijod-chinolin $C_9H_6NI_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 8-Jod-5-amino-chinolin oder aus 5-Jod-8-amino-chinolin durch Diazotierung und Umsetzung mit Kaliumjodid (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, A. 396, 61, 70). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 162°. Flüchtig mit Wasserdampf.



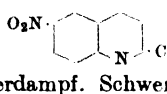
2-Chlor-5-nitro-chinolin $C_9H_6O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel (S. 374).

B. Neben 2-Chlor-8-nitro-chinolin beim Behandeln von 2-Chlor-chinolin mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] 93, 383). — Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 130°. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 5-Nitro-carbostyryl. Gibt mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 140—150° 5-Nitro-2-amino-chinolin.

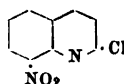


2-Chlor-6-nitro-chinolin $C_9H_6O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel.

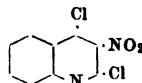
B. Beim Erhitzen von 1-Methyl-6-nitro-chinolon-(2) mit Phosphorpentachlorid und p-Dichlorbenzol auf 150° (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] 93, 381). — Krystalle (aus Alkohol). F: 235°. Sehr wenig flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in kaltem Äther und Petroläther, leicht in Aceton, Pyridin und heißem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 6-Nitro-2-oxy-chinolin. Gibt mit konz. Ammoniak bei 150° unter Druck 6-Nitro-2-amino-chinolin.



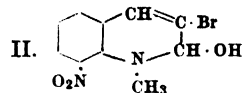
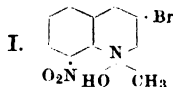
2-Chlor-8-nitro-chinolin $C_9H_6O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel (S. 374).
B. Neben 2-Chlor-5-nitro-chinolin beim Behandeln von 2-Chlor-chinolin mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] **93**, 383). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 8-Nitro-carbostyrl. Gibt mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei 140—150° 8-Nitro-2-amino-chinolin.



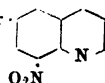
2,4-Dichlor-3-nitro-chinolin $C_9H_5O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel.
B. Aus 3-Nitro-2,4-dioxy-chinolin und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **51**, 1509). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigester und Chloroform. Reizt die Schleimhäute und erzeugt schmerzhaftes Brennen auf der Haut. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3-Amino-chinolin.



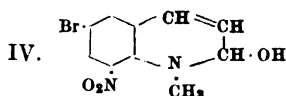
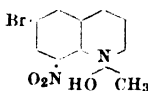
3-Brom-8-nitro-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-3-brom-8-nitro-chinoliniumhydroxyd bzw. **1-Methyl-3-brom-8-nitro-2-oxy-1,2-dihydro-chinolin** $C_{10}H_9O_3N_2Br$, Formel I bzw. II (S. 377). Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Aus 3-Brom-8-nitro-chinolin-jodmethylat beim Behandeln mit sehr verd. Ammoniak (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 447). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform). Sehr schwer löslich in Benzol und Äther. — Liefert beim Kochen mit Methanol oder Alkohol 1-Methyl-3-brom-8-nitro-2-methoxy-1,2-dihydro-chinolin bzw. den entsprechenden Äthyläther.



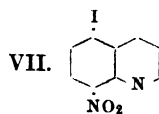
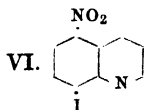
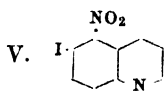
6-Brom-8-nitro-chinolin $C_9H_6O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel (S. 377).
B. Durch 6-stdg. schwaches Kochen von 4-Brom-2-nitro-acetanilid mit Glycerin, Arsensäure und Schwefelsäure (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 446). — F: 170—177°.



6-Brom-8-nitro-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-6-brom-8-nitro-chinoliniumhydroxyd bzw. **1-Methyl-6-brom-8-nitro-2-oxy-1,2-dihydro-chinolin** $C_{10}H_9O_3N_2Br$, Formel III bzw. IV. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III. — *B.* III. Beim Erhitzen von 6-Brom-8-nitro-chinolin mit Dimethylsulfat auf 160°, nachfolgenden Umsetzen mit Kaliumjodid und Behandeln des entstandenen Jodids mit Ammoniak (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 447). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 173—175°. — Verhalten bei der Oxydation mit alk. Kaliumferricyanid-Lösung: D., K. — Jodid $C_{10}H_8O_2BrN_3$. I. Dunkelrotbraune Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 185—186°.



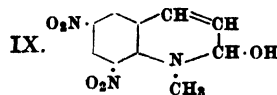
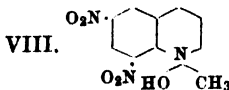
6-Jod-5-nitro-chinolin $C_9H_6O_2N_2I$, Formel V. *B.* Durch Nitrierung von 6-Jod-chinolin mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 72). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. — Liefert bei der Reduktion 6-Jod-5-amino-chinolin.



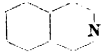
SCHROEDER, *A.* **396**, 59, 68). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Kaum löslich in verd. Säuren. — Liefert bei der Reduktion 8-Jod-5-amino-chinolin.

5-Jod-8-nitro-chinolin $C_9H_6O_2N_2I$, Formel VII. *B.* Beim Erwärmen von 5-Jod-chinolin mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 69). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. — Liefert bei der Reduktion 5-Jod-8-amino-chinolin.

6,8-Dinitro-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-6,8-dinitro-chinoliniumhydroxyd bzw. **1-Methyl-6,8-dinitro-2-oxy-1,2-dihydro-chinolin** $C_{10}H_9O_4N_3$, Formel VIII bzw. IX (S. 379). Die Konstitution der Base entspricht der Formel IX, die der Salze der Formel VIII. — *B.* Man erhitzt 6,8-Dinitro-chinolin mit 1 Mol Dimethylsulfat auf 140—150°, setzt das ent-



standene quaternäre Salz mit Natriumchlorid um und behandelt das so gewonnene Chlorid mit Alkalilauge, Soda-Lösung oder Ammoniak (KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44**, 686). Aus 6.8-Dinitro-chinolin-jodmethylat beim Behandeln mit Natriumdicarbonat-Lösung (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 445). — Gelbe Täfelchen (aus Chloroform). F: 114° (K., St.). — Das frisch hergestellte Hydroxymethylat geht in Äther, Benzol oder Toluol in Bis-[1-methyl-6.8-dinitro-1.2-dihydro-chinoly]-(2)-äther (S. 215) über (K., St.). Ist ziemlich beständig gegen Oxydationsmittel (D., K.). Liefert beim Kochen mit primären Alkoholen die entsprechenden Alkyläther (S. 215) (K., St.; D., K.). Gibt mit Phenylhydrazin in heißem Benzol 3.5-Dinitro-2-methylamino-zimtaldehydphenylhydrazon; reagiert analog mit Anilin (K., St.). — Chlorid $C_{10}H_8O_4N_2 \cdot Cl$. Bräunlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 203° (Zers.) (K., St.).

2. **3.4-Benzo-pyridin, Isochinolin** C_9H_7N , s. nebenstehende Formel (S. 380).  *B.* Aus Formaminomethyl-phenyl-carbinol durch Einw. von Phosphor-pentoxyd in siedendem Toluol (PICTET, GAMS, *B.* **43**, 2391). {Beim Erwärmen von Benzalacetoxim mit Phosphor-pentoxyd und Kieselgur (GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 818); BURSTIN, *M.* **34**, 1444), neben 2-Methyl-chinolin (B.). Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von Casein mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad unter tropfenweisem Zusatz von Methylal und Destillieren des Reaktionsprodukts mit gebranntem Kalk (P., CHOU, *C. r.* **162**, 128; *B.* **49**, 379). — Viscosität bei 25°: 0,0357 g/cm sec (MUSSELL, THOLE, DUNSTAN, *Soc.* **101**, 1013). Löslichkeit von Isochinolin in wäßr. Lösungen von Natriumbenzoat und Natriumascilylat: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 123, 138. Erstarrungspunkte einiger Gemische mit Chinolin: WEISSGERBER, *B.* **47**, 3176. Lichtabsorption und Fluoreszenz in alkoholischer und alkoholisch-salzsaurer Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 59. Elektrische Doppelbrechung von Lösungen in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. — Isochinolin liefert mit Natriumamid in Toluol bei 120° 1-Amino-isochinolin (TSCHITSCHIBABIN, OPARINA, *Ж.* **50**, 544; *C.* **1923** III, 1023). Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in absol. Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 599. Isochinolin liefert mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Äther N-[2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumchlorid (S. 144), mit 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol N,N'-[4.6-Dinitro-phenyl]-1.3-bis-isochinoliniumchlorid (S. 147) und 2-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin (S. 145) (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 113; **397**, 260). Gibt mit Bromcyan und Blausäure in Benzol „Isochinolindicyanid“ (s. u.) (MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* **47**, 764). — Physiologische Wirkung von Isochinolin bei Kaninchen: BIBERFELD, *Ar. Pth.* **79**, 381. Über eine Farbreaktion des Harns von Kaninchen, denen Isochinolin verabreicht wurde, vgl. B. — Verhalten von Isochinolin bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 277.

Salze und zusätzliche Verbindungen. $C_9H_7N + HBr + CuBr$. Gelb, krystallinisch (DATTA, SEN, *Am. Soc.* **39**, 759). — $C_9H_7N + HBr + AgBr$. Pulver. F: 127° (D., S., *Am. Soc.* **39**, 752). Wird beim Aufbewahren gelb. — $C_9H_7N + HBr + AuBr_3$. Rostbraune Prismen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 397). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. — $2C_9H_7N + 2HCl + PbCl_2$. Gelbe Nadeln oder gelbes Krystallpulver (G., WISSMÜLLER, *J. pr.* [2] **90**, 508). — $2C_9H_7N + 2HCl + TeCl_4$. Hellgelbe Prismen (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **88**, 179). Monoklin (WEINZIERL). — $2C_9H_7N + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbene Prismen (G., FL., *Z. anorg. Ch.* **88**, 194). Monoklin(?) (WEI.). — $2C_9H_7N + PdCl_2$. Gelbe Nadeln (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 164). — $2C_9H_7N + 2HCl + PdCl_2$. Hellrötliche Nadeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 146). — $2C_9H_7N + PdBr_2$. Bräunliche Blättchen (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 166). — $2C_9H_7N + 2HBr + PdBr_2$. Rotbraune Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 155). — $2C_9H_7N + 2HCl + PdCl_2$. Rote Nadeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 150). — $2C_9H_7N + 2HBr + PdBr_2$. Bräunliche und grünlichschwarze Nadeln (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 159). Leicht zersetzlich. — $2C_9H_7N + 2HCl + OsCl_4$. Pleochroitische (gelb und orange) Nadeln (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 339). Monoklin(?) (SAUER). — $2C_9H_7N + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelbraunrotes Pulver (G., M., *Z. anorg. Ch.* **89**, 332). — $2C_9H_7N + 2HCl + IrCl_4$. Bronzefarbene und dunkelrotbraune Nadeln (G., OTTENSTEIN, *Z. anorg. Ch.* **89**, 351). — $2C_9H_7N + 2HBr + PtBr_4$. Rote Kryställchen (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 424). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_7N + C_6H_3O_6N_3$. F: 87—88° (kort.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 795). Wird durch Lösungsmittel zersetzt. — Verbindung mit 2.4-Dinitro-phenol. Gelbe Nadeln. F: 127° (ZINCKE, WEISSPFENNING, *A.* **396**, 115). — Verbindung mit 2.4-Dinitro-naphthol-(1) $C_9H_7N + C_{10}H_6O_4N_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (Zers.) (Z., KROLL-PFEIFFER, *A.* **408**, 327, 328).

Verbindung $C_{11}H_9N_3$ („Isochinolindicyanid“). *B.* Aus Isochinolin, Bromcyan und Blausäure in Benzol (MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* **47**, 764). — Nadeln (aus Ligroin). F: 137°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Ligroin, leicht in anderen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit Eisessig Isochinolin. Nimmt bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol 2 Atome Wasserstoff auf.

Isochinolin-hydroxymethylat, N-Methyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{11}ON = C_9H_7N(CH_3) \cdot OH$ (S. 381). B. Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Methylamin in siedendem Alkohol auf N-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid oder auf die entsprechende freie Base (S. 146) und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Salzsäure (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, A. 408, 331). — Beim Schütteln des Jodids mit Kalilauge und Benzol erhält man eine Benzol-Lösung von 2-Methyl-1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin, das durch Wasser wieder in N-Methyl-isochinoliniumhydroxyd übergeführt wird und mit Pikrinsäure in Benzol N-Methyl-isochinolinumpikrat liefert (DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2] 84, 425, 432; vgl. a. TINKLER, Soc. 101, 1249). Das Jodid gibt mit Nitromethan und alkoh. Kalilauge eine bei 99° schmelzende Verbindung (KAUFMANN, D. R. P. 250154; C. 1912 II, 978; *Frdl.* 10, 1317). Das Jodid liefert mit 6-Nitro-3,4-dimethoxy-toluol in siedender Natrium-äthylat-Lösung 2-Methyl-1-[6-nitro-3,4-dimethoxy-benzyl]-1,2-dihydro-isochinolin (Syst. No. 3140) (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, Soc. 105, 1459). — Chlorid. Hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther) (Z., Kr., A. 408, 332). — Jodid $C_{10}H_{10}N \cdot I$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und Chloroform: HANTZSCH, B. 44, 1825; in Alkohol: T., Soc. 101, 1249, 1250. Einfluß von Alkali und von Kaliumcyanid auf das Absorptionsspektrum des Jodids: T. — Saures Nitrat $C_{10}H_{10}N \cdot NO_3 + HNO_3$. F: ca. 80° (Zers.) (KROLLPFEIFFER, Dissert. [Marburg 1914], S. 147). — Chloroplatinat. F: 230° (Z., Kr., A. 408, 332). — Pikrat $C_{10}H_{10}N \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 187° (D., KAUFMANN, J. pr. [2] 84, 432). Schwer löslich in Alkohol.

Isochinolin-hydroxyisopropylat, N-Isopropyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON = C_9H_7N(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. — Jodid $C_{12}H_{14}N \cdot I$. B. Aus Isochinolin und Isopropyljodid (WEDEKIND, NEY, B. 45, 1306). Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). Zersetzt sich bei 167—169°.

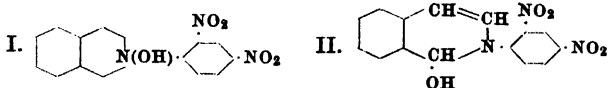
Isochinolin-hydroxybutylat, N-Butyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON = C_9H_7N(OH) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. — Jodid $C_{13}H_{16}N \cdot I$. B. Aus Isochinolin und Butyljodid (WEDEKIND, NEY, B. 45, 1308). Gelbe Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei 109—110°.

Isochinolin-hydroxyisoamylat, N-Isoamyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{21}ON = C_9H_7N(OH) \cdot C_5H_{11}$. — Jodid $C_{15}H_{20}N \cdot I$. B. Aus Isochinolin und Isoamyljodid (WEDEKIND, NEY, B. 45, 1309). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 118°.

Isochinolin-hydroxy-n-octylat, N-n-Octyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{25}ON = C_9H_7N(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. — Jodid $C_{17}H_{24}N \cdot I$. B. Aus Isochinolin und n-Octyljodid (WEDEKIND, NEY, B. 45, 1311). Gelbliche Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei 83—85°.

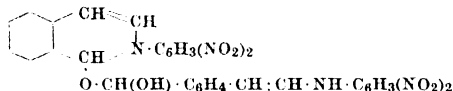
Isochinolin-hydroxyphenylat, N-Phenyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{13}ON = C_9H_7N(OH) \cdot C_6H_5$. B. Das Chlorid entsteht durch Einw. von Anilin und nachfolgende Behandlung mit Salzsäure aus N-[2,4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumchlorid, aus 2-[2,4-Dinitrophenyl]-1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin (s. u.) und aus der Verbindung $C_{20}H_{13}O_4N_6$ (S. 145) (ZINCKE, WEISSPFENNING, A. 396, 122, 123), aus 2-[5-Chlor-2,4-dinitro-phenyl]-1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin (S. 145) (Z., W., A. 397, 271), aus 2-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin (S. 146) (Z., KROLLPFEIFFER, A. 408, 331), aus N,N'-[4,6-Dinitro-phenylen-(1,3)]-bis-isochinoliniumnitrat und aus 2,2'-[4,6-Dinitro-phenylen-(1,3)]-bis-[1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin] (S. 147) (Z., W., A. 397, 262, 266). — Chlorid $C_{15}H_{12}N \cdot Cl + 2H_2O$. Nadeln (aus Chloroform oder aus Alkohol + Äther) (Z., W., A. 396, 123). Wird beim Aufbewahren undurchsichtig. Gibt im Vakuum bei 50—60° Krystallwasser ab und färbt sich dabei braun. Gibt mit Alkalien oder Ammoniak einen in verd. Säuren löslichen Niederschlag. — Dichromat $(C_{15}H_{12}N)_2Cr_2O_7$. Hellorangefarbene Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen und sintert bei ca. 195° (Z., W., A. 396, 124). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 183—184° (Z., W., A. 396, 124). — Chloroplatinat $2C_{15}H_{12}N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 228—229° (Z., W., A. 396, 124). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137° (Z., W., A. 396, 123).

N-[2,4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd bzw. **2-[2,4-Dinitro-phenyl]-1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin** $C_{15}H_{11}O_4N_3$, Formel I bzw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — B. Das Chlorid entsteht aus Isochinolin und 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol in Äther bei gewöhnlicher Temperatur; man erhält die freie Base durch Behandlung des Chlorids mit verd. Ammoniak oder Soda-Lösung (ZINCKE, WEISSPFENNING, A. 396, 113, 117). Die freie Base entsteht auch bei der Einw. von Anilin oder p-Toluidin auf das Chlorid in Wasser oder ohne Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur (Z., W., A. 396, 121). — Orangerote Nadeln (aus wäbr. Aceton). Färbt sich gegen 90° dunkel; F: 141—142°. Leicht löslich in Aceton sowie in warmem Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren unter Rückbildung von N-[2,4-Di-



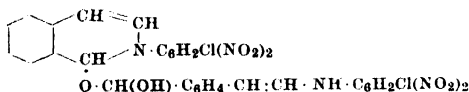
nitro-phenyl]-isochinoliniumsalzen. — Die freie Base geht beim Erwärmen mit Wasser, teilweise auch beim Erwärmen mit Aceton oder Acetanhydrid, in die Verbindung $C_{30}H_{23}O_{10}N_6$ (s. u.) über. Das Chlorid wird durch heiße Natriumnitrit-Lösung, schwerer durch Natriumacetat-Lösung, in Isochinolin und 2,4-Dinitro-phenol gespalten. Das Chlorid gibt bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung Isochinolin und 2,4-Dinitro-phenylmercaptan, in alkoh. Lösung Isochinolin und 2,4,2',4'-Tetranitro-diphenylsulfid. Beim Erwärmen der freien Base mit Methanol entsteht 2-[2,4-Dinitro-phenyl]-1-methoxy-1,2-dihydro-isochinolin (S. 216); analog verläuft die Einw. von Äthylalkohol und Isobutylalkohol. Das Chlorid liefert mit Anilin oder p-Toluidin in Wasser oder ohne Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur die freie Base. Das Chlorid gibt mit Anilin in kaltem Alkohol die freie Base und eine bei 170° schmelzende gelbe krystallinische Verbindung, in kaltem Methanol eine bei 161° schmelzende gelbe krystallinische Verbindung, die beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure 2,4-Dinitro-anilin und N-Phenyl-isochinoliniumchlorid liefert. Die freie Base gibt bei Einw. von Anilin in siedendem Alkohol und nachfolgender Behandlung mit Salzsäure N-Phenyl-isochinoliniumchlorid und 2,4-Dinitro-anilin und reagiert analog mit p-Toluidin in siedendem Alkohol; das Chlorid gibt mit Anilin in siedendem Alkohol N-Phenyl-isochinoliniumchlorid, 2,4-Dinitro-anilin und 2,4-Dinitro-diphenylamin. Das Chlorid liefert mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol 2-[β-(2,4-Dinitro-anilino)-vinyl]-benzaldehyd-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 43); reagiert analog mit α-Methyl-phenylhydrazin und p-Tolyldiazin. — Chlorid $C_{15}H_{10}O_4N_3 \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich gegen 130°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aceton und Äther. — Periodid $C_{15}H_{10}O_4N_3 \cdot I + I_2$. Dunkelbraune Nadeln (aus Methanol). — Chloroplatinat $2C_{15}H_{10}O_4N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelb, krystallinisch. F: 222°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung $C_{30}H_{23}O_{10}N_6$. Besitzt vielleicht die nebenstehende Konstitution (ZINCKE, WEISSPFENNING, A. 396, 107). — B. Aus 2-[2,4-Dinitro-phenyl]-1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin (S. 144) beim Erwärmen mit Wasser, in geringerer Menge beim Erhitzen mit Aceton oder Acetanhydrid (Z., W., A. 396, 119). — Dunkelrote, violetschimmernde Krystalle (aus Eisessig oder Acetanhydrid). F: 151°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit starker Salzsäure N-[2,4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumchlorid. Wird durch Methanol oder Alkohol im Rohr bei 100° nicht verändert. Liefert beim Kochen mit Anilin und Alkohol und nachfolgenden Behandeln mit Salzsäure N-Phenyl-isochinoliniumchlorid und 2,4-Dinitro-anilin. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin.



N-[5-Chlor-2,4-dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd bzw. 2-[5-Chlor-2,4-dinitro-phenyl]-1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin $C_{15}H_{10}O_5N_3Cl$, Formel I bzw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — B. Die freie Base entsteht neben N,N'-[4,6-Dinitro-phenylen-(1,3)]-bis-isochinoliniumchlorid aus 4,6-Dichlor-1,3-dinitro-benzol und Isochinolin in Äther (ZINCKE, WEISSPFENNING, A. 397, 260, 269). — Orangerote Blättchen (aus wäßr. Aceton). Schwärzt sich bei 100°; F: ca. 168° (Zers.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in siedendem Äther, sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in Mineralsäuren und Eisessig unter Bildung von Salzen; wird aus den Salzen durch Alkalien oder Ammoniak wieder abgeschieden. — Die Base gibt beim Erhitzen mit Wasser die Verbindung $C_{30}H_{20}O_{10}N_6Cl_2$ (s. u.). Liefert in Chloroform mit Methanol 2-[5-Chlor-2,4-dinitro-phenyl]-1-methoxy-1,2-dihydro-isochinolin (S. 216), mit Alkohol die entsprechende Äthoxyverbindung. Gibt beim Kochen mit Anilin und Alkohol und nachfolgenden Behandeln mit Salzsäure N-Phenyl-isochinoliniumchlorid und 4,6-Dinitro-3-amino-diphenylamin. Liefert mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol 2-[β-(5-Chlor-2,4-dinitro-anilino)-vinyl]-benzaldehyd-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 43). — Chlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Nitrat $[C_{15}H_9O_4N_3Cl] \cdot NO_3$. Gelbliche Krystalle (aus verd. Salpetersäure). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat $2[C_{15}H_9O_4N_3Cl]Cl + PtCl_4$. Gelblich, krystallinisch. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

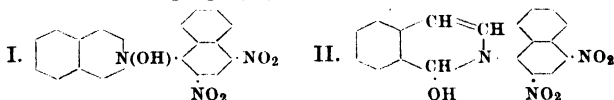
Verbindung $C_{30}H_{20}O_{10}N_6Cl_2$. Besitzt vielleicht die nebenstehende Konstitution. — B. Aus 2-[5-Chlor-2,4-dinitro-phenyl]-1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin (s. o.) beim Erhitzen mit Wasser (ZINCKE, WEISSPFENNING, A. 397, 271). — Violettrote Blättchen (aus Eisessig oder Acetanhydrid). F: 168° (Zers.). Fast unlöslich



in Alkohol, schwer löslich in Aceton und Eisessig, leicht in Acetanhydrid. Löst sich allmählich in konz. Mineralsäuren. Geht beim Auflösen in Eisessig-Salzsäure und Fällen mit Ammoniak wieder in 2-[5-Chlor-2,4-dinitro-phenyl]-1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin über.

N-p-Tolyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{15}ON = C_9H_7N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 2-[2,4-Dinitro-phenyl]-1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin (S. 144) durch Einw. von p-Toluidin in siedendem Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (ZINCKE, WEISSPFENNING, A. 396, 124). — Chlorid $C_{16}H_{14}N \cdot Cl + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Verwittert an der Luft. — Chloroplatinat. Hellorange gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 216—217°.

N-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumhydroxyd bzw. **2-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin** $C_{19}H_{13}O_5N_3$, Formel I bzw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Chlorid entsteht neben dem Salz des 2,4-Dinitro-naphthols-(1) (s. u.) aus

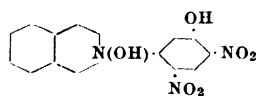


4-Chlor-1,3-dinitro-naphthalin und Isochinolin in Alkohol; die freie Base erhält man aus dem Chlorid durch Einw. von wäbr. Alkalien oder wäbr. Ammoniak, von Anilin in wäbr. Lösung oder besser von wäbr. Soda-Lösung (ZINCKE, KROLLPFIEFFER, A. 408, 322, 325, 330). — Dunkelbraunes amorphes Pulver. Schmilzt von 165° an, zersetzt sich bei ca. 200°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Benzin. — Die freie Base gibt beim Erhitzen mit Wasser oder Aceton das Salz des 2,4-Dinitro-naphthols-(1) (s. u.). Beim Ansäuern einer schwach alkalischen Lösung der Base mit Salzsäure erhält man neben dem Chlorid geringe Mengen der Verbindung $C_{38}H_{25}O_9N_6Cl$ (s. u.). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf eine heiße alkoholische Lösung des Chlorids erhält man Isochinolin und das Natriumsalz des 2,4-Dinitro-naphthols-(1); durch Einw. von Natriumnitrit in kaltem Wasser oder von Natriumacetat in heißem Wasser oder Alkohol entstehen Isochinolin und das N-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumsalz des 2,4-Dinitro-naphthols-(1) (s. u.). Das Chlorid liefert bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in wäbr. Lösung 2,4-Dinitro-thionaphthol-(1), in alkoh. Lösung Bis-[2,4-dinitro-naphthyl-(1)]-sulfid. Beim Einleiten von Ammoniak-Gas in eine Suspension des Chlorids in Benzol erhält man Bis-[2-[2,4-dinitro-naphthyl-(1)]-1,2-dihydro-isochinoly-(1)]-amin (?) (Syst. No. 3395). Beim Kochen der freien Base mit Alkohol oder bei der Einw. von Alkalilauge, Natriumcarbonat, Natriumacetat oder besser Ammoniak auf alkoh. Lösungen des Chlorids bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 2-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-äthoxy-1,2-dihydro-isochinolin (S. 217). Einw. von siedender alkoholischer Methylamin-Lösung auf die freie Base oder das Chlorid und nachfolgende Behandlung mit Salzsäure führt zu N-Methyl-isochinoliniumchlorid und 2,4-Dinitro-naphthylamin-(1). Mit Dimethylamin in siedendem Alkohol liefert das Chlorid je nach den Mengenverhältnissen 2-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-äthoxy-1,2-dihydro-isochinolin oder 2-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-dimethylamino-1,2-dihydro-isochinolin (Syst. No. 3395). Beim Kochen der freien Base mit Anilin und Alkohol und nachfolgenden Behandeln mit Salzsäure erhält man N-Phenyl-isochinoliniumchlorid und 2,4-Dinitro-naphthylamin-(1); das Chlorid gibt mit Anilin in wäbr. Lösung die freie Base, in alkoh. Lösung oder ohne Verdünnungsmittel Isochinolin und N-Phenyl-2,4-dinitro-naphthylamin-(1). Beim Behandeln des Chlorids mit Phenylhydrazin in warmem Alkohol entsteht 2- β -[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)-amino]-vinyl-benzaldehyd-phenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 43). — Chlorid $C_{19}H_{12}O_4N_3 \cdot Cl$. Gelbliche Prismen (aus Methanol, Äther und etwas konz. Salzsäure). Sintert bei ca. 100°, schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Sehr leicht löslich in Methanol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. Die Lösungen sind gelblich. — Nitrat $C_{19}H_{12}O_4N_3 \cdot NO_3$. Nadeln (aus verd. Salpetersäure). F: ca. 170° (Zers.). Schwer löslich. — Salz des 2,4-Dinitro-naphthols-(1) $C_9H_7N[C_{10}H_6(NO_2)_2] \cdot O \cdot C_{10}H_6(NO_2)_2$. *B.* s. o. Entsteht auch durch Einw. von 2,4-Dinitro-naphthol-(1) auf die freie Base oder auf das Chlorid in alkoh. Lösung (Z., K., A. 408, 324). Rote Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: ca. 205° (Zers.).

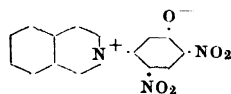
Verbindung $C_{38}H_{25}O_9N_6Cl$. *B.* Neben überwiegenden Mengen N-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid beim Ansäuern einer schwach alkalischen Lösung von 2-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin (s. o.) mit verd. Salzsäure (ZINCKE, KROLLPFIEFFER, A. 408, 328). Entsteht auch beim Eintragen von 2-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin in eine methylalkoholische Lösung von N-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid (Z., K., A. 408, 329). — Leuchtend rotes Pulver. F: ca. 110° (Zers.). — Wird durch siedendes Wasser und Alkalien unter Bildung von 2-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-oxy-1,2-dihydro-isochinolin zersetzt. Liefert mit wäbrig-methylalkoholischer Salzsäure N-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid. Gibt mit methylalkoholischem Ammoniak 2-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-methoxy-1,2-dihydro-isochinolin (S. 217).

N-[4.6-Dinitro-3-oxy-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd

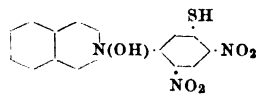
$C_{18}H_{11}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Salze entstehen bei der Einw. von Mineralsäuren auf das Betain $C_{15}H_9O_5N_3$ (s. u.); sie werden durch viel Wasser gespalten (ZINCKE, WEISSPFENNING, A. 397, 263). — Chlorid $C_{15}H_9O_5N_3 \cdot Cl$. Nadeln. Schwer löslich in Salzsäure. — Nitrat. Nadeln. — Chloroplatinat $2C_{15}H_9O_5N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Rötlicher, schwer löslicher Niederschlag.



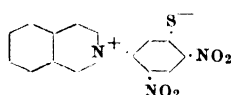
Betain $C_{15}H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-phenol und Isochinolin bei 100° (ZINCKE, WEISSPFENNING, A. 397, 263). Durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-isochinoliniumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (Z., W., A. 397, 262). Beim Kochen von 2.2'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin] (s. u.) mit 25—30%iger Essigsäure (Z., W., A. 397, 263). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). Verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Kaum löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt mit Mineralsäuren N-[4.6-Dinitro-3-oxy-phenyl]-isochinoliniumsalze. Löslich in alkoh. Natronlauge mit roter Farbe, durch Essigsäure unverändert fällbar.



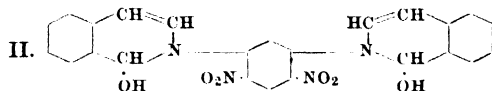
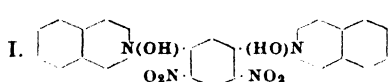
N-[4.6-Dinitro-3-mercapto-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{11}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf das Betain $C_{15}H_9O_5N_3S$ (s. u.) (ZINCKE, WEISSPFENNING, A. 397, 264). — $2C_{15}H_{10}O_4SN_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbener, schwer löslicher Niederschlag.



Betain $C_{15}H_9O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Suspension von N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-isochinoliniumnitrat mit Schwefelwasserstoff (ZINCKE, WEISSPFENNING, A. 397, 264). — Dunkelrotes Kristallpulver. Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Aceton. — Gibt mit alkoh. Salzsäure N-[4.6-Dinitro-3-mercapto-phenyl]-isochinoliniumchlorid.



N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-isochinoliniumhydroxyd bezw. **2.2'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin]** $C_{24}H_{18}O_6N_4$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Chlorid entsteht aus 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol und Isochinolin in Äther; man erhält die freie Base durch Behandlung des Chlorids mit wäBr. Ammoniak oder Soda-Lösung (ZINCKE, WEISSPFENNING, A. 397, 260, 265). — Braunrotes Pulver. Löslich in Aceton und in warmem Chloroform mit roter Farbe. — Bei der Einw. von wäBr. Aceton auf die freie Base entsteht eine dunkelrote, krystallinische Verbindung, die gegen 120° unter Zersetzung schmilzt und sich in Aceton schwer löst. Durch Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf das Chlorid oder durch Erwärmen der freien Base mit 25—30%iger Essigsäure erhält



man das Betain $C_{15}H_9O_5N_3$ (s. o.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung des Nitrats entsteht das Betain $C_{15}H_9O_4N_3S$ (s. o.). Beim Erwärmen der freien Base mit Alkohol bildet sich 2.2'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-äthoxy-1.2-dihydro-isochinolin] (S. 217). Die freie Base und das Nitrat liefern beim Erwärmen mit Anilin in Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure N-Phenyl-isochinoliniumchlorid und 4.6-Dinitro-phenyldiamin-(1.3). Die freie Base und das Chlorid liefern mit Phenylhydrazin in heißem Alkohol N.N'-Bis-[2-phenylhydrazonomethyl-styryl]-4.6-dinitro-phenyldiamin-(1.3) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 44). — Chlorid. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Eindampfen der wäBr. Lösung teilweise in Isochinolinhydrochlorid und das Betain $C_{15}H_9O_5N_3$ (s. o.). — Nitrat $C_{24}H_{18}O_6N_4(NO_3)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Methanol und etwas konz. Salpetersäure). Zersetzt sich bei 140—150° unter Bildung des Betains $C_{15}H_9O_5N_3$. Schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat $C_{24}H_{18}O_6N_4Cl_2 + PtCl_4$. Schwach orangegelb. Schmilzt gegen 250°. — Pikrat. Gelber Niederschlag. Schmilzt gegen 225°.

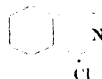
N-Anilino-isochinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5N(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf 2-[β-(2.4-Dinitro-anilino)-vinyl]-benzaldehyd-phenylhydrazon und analoge Verbindungen (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 43, 44) (ZINCKE, WEISSPFENNING, A. 396, 127; 397, 268, 273; Z., KROLLPFEIFFER, A. 408, 335). — Das Chlorid gibt bei der Einw. von Zinkstaub und Salzsäure Isochinolin (Z., W., A. 396, 129). Bei der Einw. von überschüssigem Alkali auf das Chlorid entstehen eine Pseudobase und eine rotbraune, krystallinische Verbindung $C_{15}H_{13}N_2$, die beim Behandeln mit Salzsäure wieder in das Chlorid übergeht und bei der Einw. von Kaliumcyanid 1-Cyan-isochinolin liefert

(Z., K., A. 408, 336). Das Chlorid liefert mit Kaliumcyanid in Wasser 2-Anilino-1-cyan-1,2-dihydro-isochinolin (Syst. No. 3254) (Z., K., A. 408, 337). — Chlorid $C_{15}H_{13}N_2 \cdot Cl + H_2O$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 198—200° (Z., W., A. 396, 128). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform, fast unlöslich in Äther. Schmeckt bitter. — Chloroplatinat. Rötlichgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 190° (Zers.) (Z., W.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 151° (Z., W.).

N-Methylanilino-isochinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_7N(OH) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. B. Das Chlorid entsteht bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf 2-[β -(2,4-Dinitro-anilino)-vinyl]-benzaldehyd-methylphenylhydrazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 44) (ZINCKE, WEISSPFENNING, A. 396, 130). — Das Chlorid gibt mit wäbr. Alkalien einen farblosen, in verd. Salzsäure löslichen Niederschlag. — Chlorid $C_{16}H_{15}N_2 \cdot Cl$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 174°. — Chloroplatinat $2C_{16}H_{15}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbener krystallinischer Niederschlag. F: 185°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 170°.

N-p-Toluidino-isochinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_7N(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. — Chlorid $C_{16}H_{15}N_2 \cdot Cl$. B. Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf 2-[β -(2,4-Dinitro-anilino)-vinyl]-benzaldehyd-p-tolyldiazon (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 155) (ZINCKE, WEISSPFENNING, A. 396, 130). Gelbliche Tafeln.

1-Chlor-isochinolin C_9H_8NCl , s. nebenstehende Formel (S. 384). B. Neben Isocarbostyryl beim Diazotieren von 1-Amino-isochinolin in salzsaurer Lösung und nachfolgenden Kochen mit Wasser (TSCHITSCHIBABIN, OFARINA, ZK. 50, 547; C. 1923 111, 1023).



2. Stammkerne $C_{10}H_9N$.

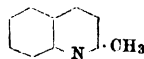
1. **2-Phenyl-pyrrol. α -Phenyl-pyrrol** $C_{10}H_9N = \begin{matrix} HC & \text{---} & CH \\ & \diagdown & \diagup \\ & HC-NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (S. 387). — Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol $C_{10}H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 80° (SUDBOROUGH, Soc. 109, 1347).

2. **3-Phenyl-pyrrol. β -Phenyl-pyrrol** $C_{10}H_9N = \begin{matrix} HC & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ & \diagdown & \diagup \\ & HC \cdot NH \cdot CH \end{matrix}$.

1,3-Diphenyl-pyrrol $C_{16}H_{13}N = \begin{matrix} HC & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ & \diagdown & \diagup \\ & HC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \end{matrix}$. B. Durch Erhitzen von 5-Chlor-1,3-diphenyl-pyrrol mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 130° (ALMSTRÖM, A. 411, 376). — Tafeln (aus Alkohol). F: 122—123°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Benzol, leicht in Äther, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Chloroform. — Die alkoholisch-salzsaurer Lösung färbt einen Fichtenspan dunkelblau.

5-Chlor-1,3-diphenyl-pyrrol $C_{16}H_{12}NCl = \begin{matrix} HC & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ & \diagdown & \diagup \\ & ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \end{matrix}$. B. Aus 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) und Phosphortrichlorid im Rohr bei 100° (ALMSTRÖM, A. 411, 376). — Tafeln (aus Methanol). F: 77—78°. Sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig, leicht in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Ligroin. — Liefert mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 130° 1,3-Diphenyl-pyrrol. — Gibt keine Fichtenspan-Reaktion.

3. **2-Methyl-chinolin, α -Methyl-chinolin, Chinaldin** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel (S. 387). B. Neben Isochinolin beim Erwärmen von Benzalacetonoxim mit Phosphorpentoxyd und Kieselgur (BURSTIN, M. 34, 1443). Neben etwas Tetrahydrochinaldin bei der Reduktion von 2-Nitro-benzalaceton-dibromid mit Zinkstaub und Eisessig oder wäbrig-alkoholischer Salzsäure (HELLER, B. 44, 2111). Neben Tetrahydrochinaldin durch Einw. von Acetaldehyd auf Anilin bei 0° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 5n-Salzsäure auf 100° (JONES, EVANS, Soc. 99, 338). Chinaldin des Handels enthält Tetrahydrochinaldin (J., E.). — n_D^{20} : 1,6038; n_D^{25} : 1,6116 (COTTON, MOUTON, A. ch. [8] 28, 220). Elektrische Doppelbrechung: LEISER, Abh. Dtsch. Bunsen-Ges. No. 4 [1910], S. 70. Magnetische Doppelbrechung: Co., M. Einfluß von Chinaldin auf die Löslichkeit und das Drehungsvermögen von d-Camphocarbonsäure in m-Xylol: BREDIG, Z. El. Ch. 24, 293, 294. Elektrische Leitfähigkeit von Chinaldin und 1-camphocarbonsaurem Chinaldin in Acetophenon: CREIGHTON, Ph. Ch. 81, 567. Einfluß von



Chinaldin auf die Geschwindigkeit der Abspaltung von Kohlendioxyd aus d-Camphocarbon-säure in o-Nitro-toluol, m-Xylol und Acetophenon bei 80,2°: BR., *Z. El. Ch.* **24**, 288, 290; aus d- und l-3-Brom-campher-carbonsäure-(3) in Acetophenon bei 40°: CR., *Ph. Ch.* **81**, 554.

Chinaldin liefert mit Wasserstoff bei Gegenwart von sehr aktivem Nickel bei 180° Dekahydrochinaldin (S. 36) (SABATIER, MURAT, *C. r.* **158**, 310). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in Solventnaphtha bei 130° Tetrahydrochinaldin (BAYER & Co., D. R. P. 305347; *C.* **1918** I, 977; *Frdl.* **13**, 312). Geschwindigkeit der Reaktion mit Isoamylbromid in Isoamylalkohol bei 91,5°: LONG, *Soc.* **99**, 2171; mit Allylbromid in absol. Alkohol bei 40°: THOMAS, *Soc.* **103**, 600. Chinaldin gibt mit Aceton im Sonnenlicht eine Verbindung $C_{23}H_{22}N_2$ (s. u.) (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **20** I, 884; *B.* **44**, 1562). Beim Belichten eines Gemisches von Chinaldin und Acetophenon entsteht anscheinend 2,2'-Dimethyl-dichinyl-(6,6') (Syst. No. 3491) (PATERNO, *G.* **44** I, 246). Chinaldin liefert mit Phenanthrenchinon im Sonnenlicht Phenanthrenhydrochinon-mono-chinaldyläther (S. 223) (BENRATH, v. MEYER, *J. pr.* [2] **89**, 266). Gibt bei 160—170° mit Isatin 3-Chinaldylidenoxindol (Syst. No. 3575), mit 5-Brom-isatin die entsprechende Bromverbindung (KÖHN, KLEIN, *M.* **33**, 936). Liefert mit 5,7-Dibrom-isatin in siedendem Amylalkohol 5,7-Dibrom-3-chinaldyl-dioxindol (Syst. No. 3635) (K., K., *M.* **33**, 938). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **17**, 275.

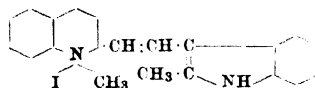
$C_{10}H_9N + 2HCl$. Schmilzt bei ca. 31°; Chlorwasserstoff-Dampfdruck zwischen 0° und 51°: EPHRAIM, HOCHULI, *B.* **48**, 632. — $C_{10}H_9N + H[Cr(NH_3)_2(O)(SCN)_3]$. Mikrokrystallinisch. Unlöslich in Wasser (WERNER, *B.* **49**, 1543). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4$. F: 241° (v. NIEMEN-TOWSKI, SUCHARDA, *B.* **52**, 490).

Dimeres Dihydrochinaldin $C_{20}H_{22}N_2 = (C_{10}H_{11}N)_2$ (S. 390). *B.* Zur Bildung bei der Reduktion von Chinaldin mit Zinkstaub und Salzsäure vgl. HELLER, *B.* **44**, 2107. — Siedet fast unzersetzt gegen 330°. Unlöslich in verd. Salzsäure, löst sich in konz. Salzsäure in der Kälte langsam, leichter beim Erwärmen. — Wird durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in siedendem Cumol oder mit Chromsäure in Essigsäure auf dem Wasserbad, in geringem Umfang auch durch Einw. von Luftsauerstoff in Chinaldin übergeführt. Beständig gegen Zinnchlorür in siedender Salzsäure. Gibt mit Brom in Chloroform dimeres(?) Dibromdihydrochinaldin (s. u.). Läßt sich nicht nitrosieren, methylieren und acetylieren; reagiert nur zu einem kleinen Teil mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin. — $C_{20}H_{22}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Färbt sich von 210° an braun; F: ca. 250° (Zers.). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{20}H_{22}N_2 + H_2SO_4$. Blättchen. Färbt sich von 210° an braun, zersetzt sich bei ca. 240°.

Dimeres(?) Dibromdihydrochinaldin $C_{20}H_{18}N_2Br_4 = (C_{10}H_9NBr_2)_2$ (?). Gibt in Benzol-Lösung keine Siedepunkterhöhung. — *B.* Aus dimerem Dihydrochinaldin und Brom in warmem Chloroform (HELLER, *B.* **44**, 2109). — Nadeln (aus Toluol). F: 242° (unter Dunkelfärbung). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Toluol. Unlöslich in konz. Salzsäure. — Sehr beständig gegen Reduktionsmittel und gegen alkoh. Kalilauge. Wird durch Methyljodid bei 100° nicht verändert, bei 160° zersetzt.

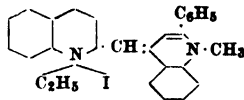
Verbindung $C_{23}H_{22}N_2$. *B.* Beim Belichten eines Gemisches von Chinaldin und Aceton (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **20** I, 884; *B.* **44**, 1562). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 212°. Unlöslich in Wasser und Petroläther. — $C_{23}H_{22}N_2 + HCl$. Orangerote Krystalle (aus Alkohol). Sublimiert bei 270°. — $C_{23}H_{22}N_2 + 2HCl$. Farblose Nadeln. — $C_{23}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerot, krystallinisch.

Chinaldin-hydroxymethylat $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_8N(CH_3) \cdot OH$ (S. 391). Die aus dem Jodid durch Behandlung mit Natronlauge erhaltene Base gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedender Salzsäure dimeres 1-Methyl-1,2-dihydro-chinaldin (S. 128) (HELLER, *B.* **47**, 2896), beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge und nachfolgenden Koochen mit konz. Salzsäure 1-Methyl-2-phenacyliden-1,2-dihydro-chinolin (Syst. No. 3189) (VONGERICHTEN, RÖTTA, *B.* **44**, 1422). Bei der Umsetzung des Jodids mit 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) bei Gegenwart von Piperidin in siedendem Methanol erhält man [2-Methyl-indol-(3)]-[1-methyl]-chinolin-(2)]-dimethincyaninjodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **85**, 519). — Perchlorat $C_{11}H_{12}N \cdot ClO_4$. Fast farblose Prismen (aus Methanol). F: 154° (K., *J. pr.* [2] **85**, 520). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.



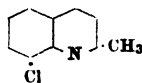
Chinaldin-hydroxyäthylat $C_{12}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_8N(C_2H_5) \cdot OH$ (S. 391). Die aus dem Jodid durch Behandlung mit Natronlauge erhaltene Base gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedender Salzsäure dimeres 1-Äthyl-1,2-dihydro-chinaldin (S. 129) (HELLER, *B.* **47**, 2897), beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge 1-Benzoyl-2-phenacyliden-1,2-dihydro-chinolin-jodäthylat (Syst. No. 3189) (VONGERICHTEN, RÖTTA, *B.* **44**, 1421). Das Jodid liefert mit p-Nitroso-dimethylanilin in Gegenwart von Piperidin das 4-Dimethylaminoanil des Chinolin-aldehyd-(2)-jodäthylats (Syst. No. 3185) (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* **45**, 1738; K., D. R. P. 243078; *C.* **1912** I, 619; *Frdl.* **10**, 286). {Das Jodid gibt

beim Erwärmen mit 2 Tln. Chinolinjodäthylat und Kalilauge Äthylrot *Schultz, Tab. 7*, Aufl., No. 923); Äthylrot entsteht auch bei der Umsetzung von Chinaldinjodäthylat mit 4-Chlor-chinolin-jodäthylat und Kalilauge (K., VONDERWAHL, *B. 45*, 1417). Das Jodid gibt mit 2-Phenyl-chinolin-jodmethylethylat oder 4-Chlor-2-phenyl-chinolin-jodmethylethylat und alkoh. Kalilauge [1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-methyl-2-phenyl-chinolin-(4)]-methincyanin-jodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3495) (K., VOND., *B. 45*, 1416).

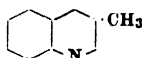


Chinaldin-hydroxypropylat $C_{13}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_5N(CH_3 \cdot C_2H_5) \cdot OH$ (*S. 392*). Das Jodid liefert bei Behandlung mit Natronlauge und nachfolgender Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure dimeres 1-Propyl-1,2-dihydro-chinaldin ($C_{13}H_{17}N$)₂ (Prismen aus Ligroin; *F*: 187°) (HELLER, *B. 47*, 2897).

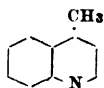
8-Chlor-2-methyl-chinolin, 8-Chlor-chinaldin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel (*S. 393*). *B.* Aus 2-Chlor-anilin, Paraldehyd und Salzsäure bei 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 286237; *C. 1915 II*, 569; *Frdl. 12*, 238). — *F*: 68—70°. — Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 200—210° und nachfolgenden Sulfurieren einen grünstichig gelben Wollfarbstoff.



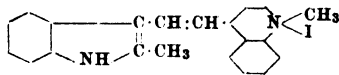
4. 3-Methyl-chinolin, β-Methyl-chinolin $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel (*S. 394*). *B.* Bei der Reduktion von β-Oxy-α-methyl-β-[2-nitro-phenyl]-propionaldehyd mit Zinkstaub und Essigsäure (HELLER, *B. 43*, 1917). — $C_{10}H_9N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). *F*: 228—230°. Leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwerer in Alkohol. — $3C_{10}H_9N + 3HCl + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). *F*: 164—165°. — Pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_5O_7N_3$. Krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln (*F*: 187°); bei der Krystallisation aus Wasser erhält man daneben körnige Krystalle (*F*: 190°), die beim Umkrystallisieren aus Alkohol ebenfalls in die gelben Nadeln (*F*: 187°) übergehen.



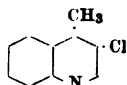
5. 4-Methyl-chinolin, γ-Methyl-chinolin, Lepidin $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel (*S. 395*). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Leiten von Acetylen und Anilin-Dampf über Aluminiumoxyd bei 360—420° (TSCHITSCHIBABIN, *Ж. 47*, 713; *C. 1916 I*, 920).



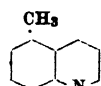
Hydroxymethylat $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_5N(CH_3) \cdot OH$ (*S. 396*). Das Jodid gibt mit p-Nitroso-dimethylanilin eine kupferglänzende, in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Verbindung (KAUFMANN, VALLETTE, *B. 45*, 1739). Das Jodid liefert mit 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) bei Gegenwart von Piperidin in siedendem Methanol [2-Methyl-indol-(3)]-[1-methyl-chinolin-(4)]-dimethincyanin-jodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491) (KÖNIG, *J. pr. [2]* 85, 521).



3-Chlor-4-methyl-chinolin, 3-Chlor-lepidin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel (*S. 397*). *B.* Durch Erhitzen von Anilin mit Methylal, Chloraceton und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (PICHET, MISNER, *B. 45*, 1804). — *F*: 55°.



6. 5-Methyl-chinolin, ana-Methyl-chinolin $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Methyl-tetrahydrochinolin bei der Reduktion von 2,4-Dichlor-5-methyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, THIEME, *B. 52*, 1088). Bei der Zinkstaub-Destillation von 2,4-Dioxy-5-methyl-chinolin (G., TH.). Aus 5-Methyl-chinolin-carbonsäure-(8) bei der Destillation mit feuchtem Kalk (v. JAKUBOWSKI, *B. 43*, 3030). — Flüssigkeit von brennendem Geschmack. *F*: 19° (JANTZEN, DECHEMA-Monographie No. 48 [Berlin 1932], S. 135). Kp_{760} : 262,7° (JAN.); Kp_{735} : 253—255° (v. JAK.); Kp_{745} : 264° bis 265° (G., TH.). D_4^{20} : 1,0832; n_D^{20} : 1,62195 (JAN.). Mit Äther und Alkohol mischbar, sehr schwer löslich in Wasser (v. JAK.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd und verd. Schwefelsäure im Rohr bei 150° Chinolin-carbonsäure-(5) (v. JAK.). — Sulfat. *F*: 148—148,5° (korr.) (JAN.). — $C_{10}H_9N + HCl + HgCl_2$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (v. JAK.). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Hellorangefarbene Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Salzsäure (v. JAK.). — Pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Blättchen. *F*: 210—213° (v. JAK.), 218—219° (G., TH.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (v. JAK.).

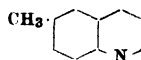


Hydroxymethylat $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_5N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{13}N \cdot I$. *B.* Aus 5-Methyl-chinolin und Methyljodid in Äther (v. JAKUBOWSKI, *B. 43*, 3031; GABRIEL, THIEME, *B. 52*, 1088). Gelbe Nadeln und Tafeln. *F*: 197° (G., TH.).

2.4-Dichlor-5-methyl-chinolin $C_{10}H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dioxy-5-methyl-chinolin mit Phosphoroxchlorid (GABRIEL, THIEME, *B.* 52, 1087). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 132°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 5-Methyl-chinolin und 5-Methyl-tetrahydrochinolin.



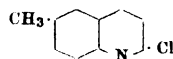
7. 6-Methyl-chinolin, p-Methyl-chinolin, p-Toluchinolin $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 397). *B.* Durch Erhitzen von p-Toluidin-chlorostannat mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 120° (DRUCE, *Chem. N.* 119, 271). — Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure: HELLER, *B.* 44, 2115. Beim Erhitzen des Hydrotribromids (s. u.) auf 170—180°, Zufügen von 1 Mol Brom zu dem auf 140° abgekühlten Reaktionsprodukt und nochmaligen Erhitzen auf 170—180° erhält man 6-Dibrommethyl-chinolin und 3.6¹.6¹-Tribrom-6-methyl-chinolin (HOWITZ, PHILIPP, *A.* 396, 25). 6-Methyl-chinolin gibt mit Bromcyan und Blausäure in Benzol „p-Toluchinolinindicyanid“ (s. u.) (MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* 47, 762). — $C_{10}H_9N + HBr + Br_2$. *B.* Durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von 6-Methyl-chinolin in Chloroform und nachfolgendes Zufügen von Brom (Ho., Ph., *A.* 396, 24). Ziegelrotes Krystallpulver. Verhalten beim Erhitzen s. o. — $2C_{10}H_9N + 2HCl + SnCl_4$. Tafeln. *F.*: 248° (D.). Löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert.



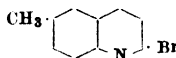
Verbindung $C_{12}H_9N_3$ („p-Toluchinolinindicyanid“). *B.* Aus 6-Methyl-chinolin, Bromcyan und Blausäure in Benzol (MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* 47, 762). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 96,5°. Löslich in Benzol und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Nimmt bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Alkohol 4 Atome Wasserstoff auf. Gibt beim Kochen mit Eisessig 6-Methyl-chinolin. Geht bei Einw. von methylalkoholischem Ammoniak in eine isomere Verbindung $C_{12}H_9N_3$ (Nadeln aus Ligroin; *F.*: 153° bis 154°; löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser) über, die bei der Hydrierung ebenfalls 4 Atome Wasserstoff aufnimmt.

Hydroxymethylat $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_8N(CH_2) \cdot OH$ (*S.* 398). *B.* Das Jodid entsteht aus 6-Methyl-chinolin und Methyljodid in siedendem Benzol (v. BRAUN, AUST, *B.* 49, 509) oder in siedendem Äther (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] 93, 379). Das Methylsulfat entsteht aus 6-Methyl-chinolin und Dimethylsulfat in Benzol (SPÄTH, *M.* 40, 122). — Das Jodid gibt bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure 1.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (v. B., Au.).

2-Chlor-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel (*S.* 399). *B.* Aus 1.6-Dimethyl-carbostyryl und Phosphorpentachlorid ohne Verdünnungsmittel bei 130—135° (SPÄTH, *M.* 40, 122) oder in Dichlorbenzol bei 140—150° (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] 93, 380). — *F.*: 114—115° (Sp.). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° 2-Oxy-6-methyl-chinolin (Sp.). Liefert mit Natriummethylat-Lösung bei 100° 2-Methoxy-6-methyl-chinolin (Sp.).

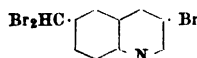


2-Brom-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.6-Dimethyl-carbostyryl und Phosphorpentabromid in p-Dibrombenzol bei 140—150° (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] 93, 380). — Prismen (aus Äther). *F.*: 126°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser. Leicht löslich in konz. Salzsäure. Riecht coccosnußartig. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. *F.*: 169°.

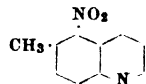


6-Dibrommethyl-chinolin $C_{10}H_7NBr_2 = CHBr_2 \cdot C_6H_8N$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Methyl-chinolin-hydrotribromid auf 170—180°, Abkühlen auf 140°, Zufügen von 1 Mol Brom und nochmaliges Erhitzen auf 170—180°, neben 3.6¹.6¹-Tribrom-6-methyl-chinolin (HOWITZ, PHILIPP, *A.* 396, 25). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 159—160°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Chinolin-aldehyd-(6). — $2C_{10}H_7NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. *F.*: 235°.

3.6¹.6¹-Tribrom-6-methyl-chinolin, 3-Brom-6-dibrommethyl-chinolin $C_{10}H_6NBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 141° (HOWITZ, PHILIPP, *A.* 396, 27). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 5-Brom-pyridindicarbonsäure-(2.3). Gibt beim Erhitzen mit Kaliumcarbonat und etwas Wasser auf 115° bis 120° 3-Brom-chinolin-aldehyd-(6).



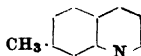
5-Nitro-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S.* 400). *B.* Zur Bildung durch Nitrierung von 6-Methyl-chinolin vgl. BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* 34, 1570. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 5-Amino-chinolin-carbonsäure-(6).



Hydroxymethylat $C_{11}H_{15}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(NO_2)N(CH_3) \cdot OH$ (*S.* 400).

S. 400, *Z.* 24 v. u. statt „5-Nitro-6-methyl-carbostyryl“ lies „5-Nitro-1.6-dimethyl-carbostyryl“.

8. **7-Methyl-chinolin, m-Methyl-chinolin, m-Toluchinolin** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 400). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von m-Toluidin-chlorostannat mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 120° (DRUCE, *Chem. N.* 119, 271). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + SnCl_4$. Gelbliche Nadeln. *F.*: 229°. Leicht löslich in Wasser.



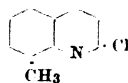
9. **8-Methyl-chinolin, o-Methyl-chinolin, o-Toluchinolin** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 401). *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin-chlorostannat mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 120° (DRUCE, *Chem. N.* 119, 272). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender Salzsäure dimeres(?) 8-Methyl-dihydrochinolin (s. u.) (HELLER, *B.* 44, 2114). — $2C_{10}H_9N + 2HCl + SnCl_4$. Nadeln. *F.*: 252° (Zers.) (D.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Wird durch warmes Wasser hydrolysiert.



Dimeres(?) 8-Methyl-dihydrochinolin ($C_{10}H_{11}N_2$)(?). *B.* Bei der Reduktion von 8-Methyl-chinolin mit Zinkstaub in siedender Salzsäure (HELLER, *B.* 44, 2114). — *F.*: 144°. — Geht bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd wieder in 8-Methyl-chinolin über. — ($C_{10}H_{11}N + HCl$)₂. *F.*: ca. 278°.

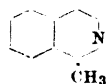
Hydroxymethylat $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_6N(CH_3) \cdot OH$ (*S.* 401). *B.* Zur Bildung des Jodids aus 8-Methyl-chinolin und Methyljodid vgl. v. BRAUN, *Aust. B.* 49, 509; FREUND, *Ar.* 256, 47. Das Methylsulfat entsteht aus 8-Methyl-chinolin und Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (F., G., *Ar.* 256, 48). — Das Methylsulfat gibt bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden 1.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (F., G.). — Jodid $C_{11}H_{12}N \cdot I$. Nadeln (aus Methanol). *F.*: 193° (F., G.). — Methylsulfat $C_{11}H_{12}N \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. Schuppen (aus Methanol). *F.*: 151° (F., G.).

2-Chlor-8-methyl-chinolin $C_{10}H_8NCl$, s. nebenstehende Formel (*S.* 402). *B.* Aus 1.8-Dimethyl-carbostyryl und Phosphorpentachlorid bei ca. 130° SPÄTH, *M.* 40, 124). — *F.*: 60—61°. — Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 180° 2-Oxy-8-methyl-chinolin und 2-Methoxy-8-methyl-chinolin.

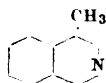


8-Brommethyl-chinolin $C_{10}H_8NBr = CH_2Br \cdot C_6H_6N$ (*S.* 402). Reagiert nicht mit Magnesium (HOWITZ, KÖPKE, *A.* 396, 38). Liefert bei Einw. von alkoh. Kalilauge und nachfolgender Oxydation mit Salpetersäure Chinolin-aldehyd-(8).

10. **1-Methyl-isochinolin** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 403). *B.* Aus Acetaminomethyl-phenyl-carbinol beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol (PICTET, GAMS, *B.* 43, 2389). — Hydrochlorid. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). *F.*: ca. 170°. — Dichromat. Rote Prismen. Zersetzt sich gegen 150°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $2C_{10}H_9N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 201,5°. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 206—208°.



11. **4-Methyl-isochinolin** $C_{10}H_9N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 404). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Casein mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad unter tropfenweisem Zusatz von Methylal und Destillieren des Reaktionsprodukts mit gebranntem Kalk (PICTET, CHOU, *C. r.* 162, 128; *B.* 49, 379). — Chloroplatinat. Rote Nadeln (aus Salzsäure). *F.*: 255°. — Pikrat $C_{10}H_9N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 193°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton.



3. Stammkerne $C_{11}H_{11}N$.

1. **2-Methyl-4-phenyl-pyrrol, α-Methyl-β'-phenyl-pyrrol** $C_{11}H_{11}N = C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{---} CH \\ | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$



1.2-Dimethyl-4-phenyl-pyrrol $C_{13}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{---} CH \\ | \\ HC \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$

B. Aus 1.2-Dimethyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) beim Kochen mit Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* 411, 368). — Säulen (aus Methanol). *F.*: 56—57°. Sehr leicht löslich in Äther und Eisessig, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin. — Zersetzt sich rasch beim Aufbewahren. Die alkoh. Lösung wird bei Einw. von Chlorwasserstoff rot.

2-Methyl-1.4-diphenyl-pyrrol $C_{17}H_{15}N = C_6H_5 \cdot C \text{---} CH$
 $HC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-

1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol oder 2-Methyl-1.4-diphenyl-3-benzoyl-pyrrol beim Erwärmen mit ziemlich konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ALMSTRÖM, A. 409, 298). — Tafeln (aus Alkohol). F: 68—69°. Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig und Äther, leicht in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure 2-Methyl-1.4-diphenyl-3.5-diacetyl-pyrrol. — Die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung färbt einen Fichtenspan purpurrot bis violett.

2. 4-Methyl-2-phenyl-pyrrol, β' -Methyl- α -phenyl-pyrrol $C_{11}H_{11}N = CH_3 \cdot C \text{---} CH$

$HC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerer Einw. von Acetophenon auf Aminoaceton in Gegenwart von Natronlauge (PILOTY, HIRSCH, A. 395, 66). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 152°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, schwer in Wasser.

3. 4-Äthyl-chinolin, γ -Äthyl-chinolin $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 406). *B.* Aus 2-Chlor-4-äthyl-chinolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor in Gegenwart von Kaliumjodid (WOHLNICH, Ar. 251, 543). Neben anderen Produkten beim Behandeln von 4-Cyan-chinolin mit Äthylmagnesiumjodid in Äther (RABE, PASTERNAK, B. 46, 1032). — Kp₈₋₉: 143—145° (korr.) (R., P.). — Nitrat. F: 120° (R., P.).

2-Chlor-4-äthyl-chinolin $C_{11}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-4-äthyl-chinolin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (WOHLNICH, Ar. 251, 543). — Prismen (aus Ligroin). F: 76—77°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor in Gegenwart von Kaliumjodid 4-Äthyl-chinolin.

4. 2.3-Dimethyl-chinolin, α,β -Dimethyl-chinolin $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 406). *B.* Aus 4-Chlor-2.3-dimethyl-chinolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 275° (WOHLNICH, Ar. 251, 542). — Krystalle (aus Ligroin). F: 69°.

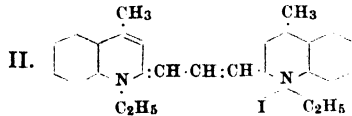
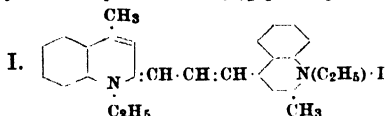
4-Chlor-2.3-dimethyl-chinolin $C_{11}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-2.3-dimethyl-chinolin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 130—140° (WOHLNICH, Ar. 251, 541). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 275° 2.3-Dimethyl-chinolin.

5. 2.4-Dimethyl-chinolin, α,γ -Dimethyl-chinolin $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 407). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure dimeres 2.4-Dimethyl-dihydrochinolin (s. u.) (HELLER, B. 47, 2898). Bei der Kondensation von 2.4-Dimethyl-chinolin mit Chloral erhält man in der Kälte 4-Methyl-2-[γ,γ,γ -trichlor- β -oxy-propyl]-chinolin, auf dem Wasserbad 4-Methyl-2-[γ,γ,γ -trichlor-propenyl]-chinolin (F: 124°) (SPALLINO, CUCCHIARONI, G. 42 I, 519, 521; vgl. KOENIGS, MENGEL, B. 37, 1330).

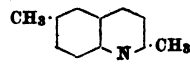
Dimeres 2.4-Dimethyl-dihydrochinolin $C_{22}H_{26}N_2 = (C_{11}H_{13}N)_2$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (HELLER, B. 47, 2899). — *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinolin durch Erhitzen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure und verd. Salzsäure Nadeln vom Schmelzpunkt 252° (dimeres 1.2.4-Trimethyl-dihydrochinolin?) (HELLER, B. 47, 2898).

Hydroxymethylat $C_{11}H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_5N(CH_3) \cdot OH$ (S. 408). — Jodid $C_{12}H_{14}N \cdot I$. Liefert beim Behandeln mit Natronlauge und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub und Salzsäure Nadeln vom Schmelzpunkt 252° (dimeres 1.2.4-Trimethyl-dihydrochinolin?) (HELLER, B. 47, 2898).

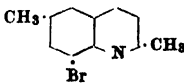
Hydroxyäthylat $C_{13}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_5N(C_2H_5) \cdot OH$ (S. 408). — Jodid $C_{13}H_{16}N \cdot I$. Liefert beim Kochen mit 0,5 Mol alkoh. Kalilauge und folgenden Aufbewahren an der Luft [1-Äthyl-2-methyl-chinolin-(4)]-[1-Äthyl-4-methyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid (Formel II)

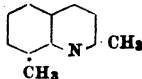


(Syst. No. 3492) und Bis-[1-äthyl-4-methyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid (Formel II) (Syst. No. 3492) (O. FISCHER, J. pr. [2] 98, 223; vgl. MILLS, ODAMS, Soc. 125 [1924], 1917).

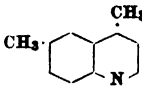
6. **2,6-Dimethyl-chinolin** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel  (S. 408). B. Aus 4-Oxy-2,6-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin beim Erhitzen für sich oder beim Behandeln mit Säuren, neben 2,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin (JONES, EVANS, Soc. 99, 338). Das Hydrobromid entsteht aus 8-Brom-4-oxy-2,6-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin beim Erhitzen auf 180–200° (GARROD, J., E., Soc. 101, 1391). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure dimeres 2,6-Dimethyl-dihydrochinolin (s. u.) (HELLER, B. 44, 2112).

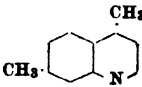
Dimeres 2,6-Dimethyl-dihydrochinolin $C_{22}H_{26}N_2 = (C_{11}H_{13}N)_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (HELLER, B. 44, 2113). — B. Aus 2,6-Dimethyl-chinolin durch Erhitzen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (H., B. 44, 2112). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd oder Chromsäure wird 2,6-Dimethyl-chinolin regeneriert. Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig eine Verbindung $C_{11}H_9NBr_4$ (?) (gelbliche Nadeln; F: 172°). — $C_{22}H_{26}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Bräunt sich gegen 205° und schmilzt unscharf bei weiterem Erhitzen. — Hydrobromid. Nadeln. Bräunt sich gegen 215°; F: gegen 260°. — $C_{22}H_{26}N_2 + H_2SO_4$. Blättchen. Wird gegen 206° braun und schmilzt bei etwa 220° (Zers.).

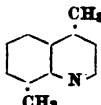
8. **8-Brom-2,6-dimethyl-chinolin** $C_{11}H_{10}NBr$, s. nebenstehende Formel . B. Aus 8-Brom-4-oxy-2,6-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin beim Kochen mit verd. Säuren (GARROD, JONES, EVANS, Soc. 101, 1391). — Tafeln (aus Benzol oder Petroläther). F: 96–97°. — $C_{11}H_{10}NBr + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 150–151°. — $2C_{11}H_{10}NBr + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 211–212° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{10}NBr + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158–159°. Schwer löslich in Alkohol.

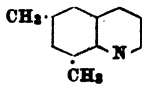
7. **2,8-Dimethyl-chinolin** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 410).  Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure dimeres 2,8-Dimethyl-dihydrochinolin (s. u.) und wenig 2,8-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin (HELLER, B. 44, 2111).

Dimeres 2,8-Dimethyl-dihydrochinolin $C_{22}H_{26}N_2 = (C_{11}H_{13}N)_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (HELLER, B. 44, 2111). — B. Aus 2,8-Dimethyl-chinolin beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure (H., B. 44, 2111). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216–217°. Schwer löslich in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Cumol oder mit Chromtrioxyd in Eisigsäure 2,8-Dimethyl-chinolin. Bei Einw. von Brom in heißer alkoholischer Lösung erhält man eine Verbindung $C_{11}H_9NBr_4$ (?) (schwefelgelbe Krystalle; F: 171–172°; löslich in heißem Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff) und eine Verbindung $C_{11}H_{10}NBr_2$ (?) (F: 121–122°); Bromierung in Chloroform oder Benzol: H.

8. **4,6-Dimethyl-chinolin** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 411).  B. Zur Bildung aus 2-Oxy-4,6-dimethyl-chinolin durch Destillation über Zinkstaub vgl. EWINS, KING, Soc. 103, 106, 110. — Kp_{15} : 140–141°; Kp_{760} : 255–256°. — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_5O_7N_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 236–237°.

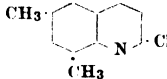
9. **4,7-Dimethyl-chinolin** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 411).  B. Zur Bildung aus 2-Oxy-4,7-dimethyl-chinolin durch Destillation über Zinkstaub vgl. EWINS, KING, Soc. 103, 106, 109. — Kp_{15} : 140–141°. — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_5O_7N_3$. Goldgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 224°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, mäßig in Alkohol.

10. **4,8-Dimethyl-chinolin** $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 411).  B. Zur Bildung aus 2-Oxy-4,8-dimethyl-chinolin durch Destillation über Zinkstaub vgl. EWINS, KING, Soc. 103, 107. — Krystalline Masse. F: 54–55°. Kp_{15} : 134–135°; Kp_{760} : 258–259°. — Chloroplatinat. Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 226–227° (Zers.). — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_5O_7N_3$. Citronengelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 216–217°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, löslich in Aceton.

11. **6,8-Dimethyl-chinolin** („ β -Cytisolidin“) $C_{11}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 411).  B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Cytisin (Syst. No. 3567) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 225–230° (FREUND, B. 37, 21; EWINS, Soc. 103, 101). Aus 2-Oxy-6,8-dimethyl-chinolin bei der Destillation über Zinkstaub im Wasserstoffstrom (E.). Bei der Zinkstaub-Destillation von 4-Oxy-6,8-dimethyl-chinolin (SPÄTZ, M. 40, 112). Zur Bildung aus asym. m-Xylidin, Nitrobenzol und Glycerin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure vgl. E. — Kp_{15} : 132–133° (E.); Kp_{760} : 264–266° (Sp.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 6,8-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin (E.). Beim Erhitzen mit Chlorkalk in Wasser auf dem

bis 3081]

Wasserbad entsteht α -Chlor-6,8-dimethyl-chinolin (Sp.). — $C_{11}H_{11}N + HCl$. F: 246° (E.), 250—260° (Fr.). — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 234—235° (E.), 235° (Zers.) (Fr.). — Pikrat $C_{11}H_{11}N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 224—225° (E.), 226—227° (Sp.), 228—229° (Fr.).

2-Chlor-6,8-dimethyl-chinolin $C_{11}H_{10}NCl$, s. nebenstehende Formel.  B. Aus 1,6,8-Trimethyl-chinolon-(2) bei etwa $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen mit 1,3 Tln. Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 135—140° (SPÄTH, M. 40, 113). Aus 2-Oxy-6,8-dimethyl-chinolin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130° (Sp., M. 40, 118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 100° 2-Methoxy-6,8-dimethyl-chinolin, beim Erhitzen auf 180—190° außerdem 2-Oxy-6,8-dimethyl-chinolin.

α -Chlor-6,8-dimethyl-chinolin $C_{11}H_{10}NCl$. B. Aus 6,8-Dimethyl-chinolin beim Erhitzen mit Chlorkalk-Lösung auf dem Wasserbad (SPÄTH, M. 40, 125). — F: 41—42°. Kp_{14} : 168°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2,2-Dichlor-6,8-dimethyl-chinolin $C_{11}H_8NCl_2$. B. Aus 1,6,8-Trimethyl-chinolon-(2) bei 6-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Phosphor-pentachlorid in Gegenwart von Phosphor-oxychlorid auf 135—140° (SPÄTH, M. 40, 114). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°.


12. *Verbindung* $C_{11}H_{11}N$ aus Casein. Vgl. darüber PICTET, CHOU, B. 49, 380; C. r. 163, 128.

4. Stammkerne $C_{12}H_{13}N$.

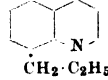
1. **2-Methyl-4-p-tolyl-pyrrol**, α -Methyl- β' -p-tolyl-pyrrol $C_{12}H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$.

1-Phenyl-2-methyl-4-p-tolyl-pyrrol $C_{18}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{HC} \cdot N(C_6H_5) \cdot \text{C} \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. B.

Aus 1-Phenyl-2-methyl-4-p-tolyl-3-acetyl-pyrrol oder 1-Phenyl-2-methyl-4-p-tolyl-3-benzoyl-pyrrol beim Erhitzen mit mäßig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ALMSTRÖM, A. 409, 299, 300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin.

2. **2-Propyl-chinolin**, α -Propyl-chinolin $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 412).  B. Aus 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydro-chinolin bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (MEISENHEIMER, SCHÜTZE, B. 56 [1923], 1356). — Schwach gelbgrünes Öl. Kp_{16} : 130—131°; die Lösung in Salzsäure ist farblos (M., SCH.). — Pikrat $C_{13}H_{13}N + C_6H_5O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 163—164° (M., SCH., B. 56 [1923], 1356, 1361; vgl. FREUND, KESSLER, J. pr. [2] 98, 241).

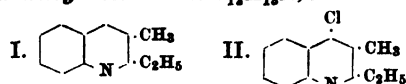
Hydroxymethylat $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4N(CH_3) \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht aus 2-Propyl-chinolin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (MEISENHEIMER, SCHÜTZE, B. 56 [1923], 1357). Das Pikrat bildet sich aus dem Pikrat des 1-Methyl-2-propyl-1,2-dihydro-chinolins bei kurzem Kochen mit Alkohol (M., SCH.). — Jodid $C_{13}H_{16}N \cdot I$. Hellgelbes Krystallpulver. F: 180—181° (M., SCH.), 184° (FREUND, KESSLER, J. pr. [2] 98, 242). Bei wiederholtem Umlösen aus Alkohol entstehen neben viel harzigen Produkten geringe Mengen hellgelber Krystalle vom Schmelzpunkt 146° und gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 266° (M., SCH.). — Pikrat $C_{13}H_{16}N \cdot O \cdot C_6H_5(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: 118° (M., SCH.).

3. **8-Propyl-chinolin** $C_{12}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel.  B. Aus 2-Propyl-anilin beim Kochen mit Glycerin und Arsensäure in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, B. 51, 1223). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{15} : 142°. — Chloroplatinat. Heller Niederschlag. F: 196°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 142°.

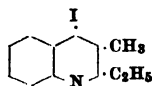
Hydroxymethylat $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{16}N \cdot I$. B. Aus 8-Propyl-chinolin bei Einw. von Methyljodid (v. BRAUN, HEIDER, WYCZATKOWSKA, B. 51, 1223). F: 136°.

4. **3-Methyl-2-äthyl-chinolin, β -Methyl- α -äthyl-chinolin** $C_{15}H_{15}N$, Formel I.

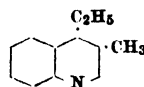
4-Chlor-3-methyl-2-äthyl-chinolin $C_{15}H_{13}NCl$, Formel II. B. Aus 4-Oxy-3-methyl-2-äthyl-chinolin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (WOHLNICH, *Ar.* 251, 543). — F: 22–23°.



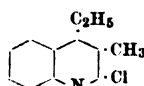
4-Jod-3-methyl-2-äthyl-chinolin $C_{15}H_{13}NI$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Chlor-3-methyl-2-äthyl-chinolin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Gegenwart von Kaliumjodid (WOHLNICH, *Ar.* 251, 543). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64–65°. Leicht löslich in Äther und Benzol.



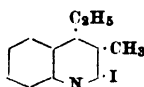
5. **3-Methyl-4-äthyl-chinolin, β -Methyl- γ -äthyl-chinolin** $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Chlor-3-methyl-4-äthyl-chinolin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 260° (WOHLNICH, *Ar.* 251, 545). — Öl. Kp_{770} : 172–173°. — $2C_{15}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 230°. — Pikrat. Nadeln. F: 196–197°.



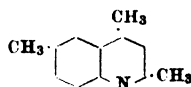
2-Chlor-3-methyl-4-äthyl-chinolin $C_{15}H_{13}NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Oxy-3-methyl-4-äthyl-chinolin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (WOHLNICH, *Ar.* 251, 545). — Tafeln (aus Ligroin). F: 72–73°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol.



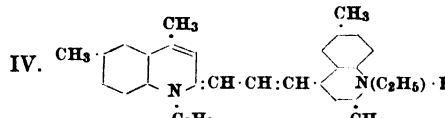
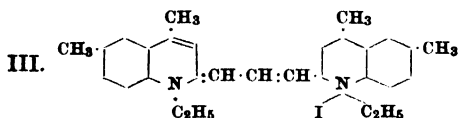
2-Jod-3-methyl-4-äthyl-chinolin $C_{15}H_{13}NI$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Chlor-3-methyl-4-äthyl-chinolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Gegenwart von Kaliumjodid (WOHLNICH, *Ar.* 251, 545). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.



6. **2.4.6-Trimethyl-chinolin** $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (S. 414). Prismen. F: 47–48° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] 98, 227).

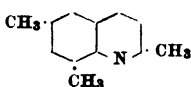


Hydroxyäthylat $C_{15}H_{19}ON = (CH_3)_3C_6H_4N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{18}N \cdot I$. B. Aus 2.4.6-Trimethyl-chinolin beim Kochen mit Äthyljodid (O. FISCHER, *J. pr.* [2] 98, 227). Farblose Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser oder sehr verd. Alkohol). Wird beim Erhitzen unter Abgabe von Krystallwasser gelb; die wasserfreie Substanz nimmt an der Luft wieder Wasser auf. Schmilzt wasserfrei bei 178–180°.



Liefert beim Kochen mit 0,5 Mol alkoh. Kalilauge und folgenden Durchleiten von Luft in der Hauptsache Bis-[1-äthyl-4.6-dimethyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid (Formel III) (Syst. No. 3492) und [1-Äthyl-2.6-dimethyl-chinolin-(4)]-[1-äthyl-4.6-dimethyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninjodid (Formel IV) (Syst. No. 3492) (F.; vgl. MILLS, ODAMS, *Soc.* 125 [1924], 1917).

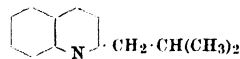
7. **2.6.8-Trimethyl-chinolin** $C_{15}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (S. 415). B. Aus den beiden stereoisomeren 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolinen beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Säuren, neben 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (JONES, EVANS, *Soc.* 99, 335; vgl. EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1378; vgl. a. v. MILLER, PLÖCHL, *B.* 29, 1472). Neben anderen Produkten bei Einw. von Säuren auf α,γ -Di-[asymm.-m-xyldino]- α -butylen (J., Ev.). — Kp_{760} : 266–267° (J., Ev.). — Hydrochlorid. Prismen. F: 207° (J., Ev.). — Hydrobromid. Prismen. F: 172–173° (J., Ev.). — Hydrojodid. Gelbe Prismen. F: 223–224° (J., Ev.). — $C_{15}H_{15}N + HI + 2I$. Dunkelbraune Nadeln. F: 151–152° (G., J., Ev., *Soc.* 101, 1394). Sehr schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Braunes Krystallpulver. F: 206–207° (J., Ev.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{15}H_{15}N + C_6H_3O_6N_3$. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 121–123° (G., J., Ev.). — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 187–189° (J., Ev.). — d-Camphersulfonat. F: 231° bis 232° (J., Ev.).



8. **Verbindung $C_{12}H_{13}N$ aus Casein.** Vgl. darüber PICTET, CHOU, *B.* 49, 380; *C. r.* 162, 128.

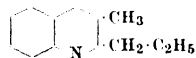
5. Stammkerne $C_{13}H_{15}N$.

1. **2-Isobutyl-chinolin, α -Isobutyl-chinolin** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (S. 417). *B.* Aus 1-Methyl-2-isobutyl-1,2-dihydro-chinolin bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (MEISENHEIMER, STOTZ, BAUER, *B.* 58 [1925], 2323). — Gelbliches Öl. K_{p23} : 157°. — Pikrat. Ziemlich leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther, Benzol und Essigester.



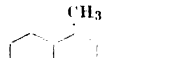
Hydroxymethylat $C_{14}H_{16}ON$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{18}N \cdot I$. *B.* Aus 2-Isobutyl-chinolin durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (MEISENHEIMER, STOTZ, BAUER, *B.* 58 [1925], 2324). Gelbe Prismen (aus Alkohol). F : 186°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther, Benzol und Essigester. Die Lösung in Wasser ist farblos; die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind gelb.

2. **3-Methyl-2-propyl-chinolin, β -Methyl- α -propyl-chinolin** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten aus 4-Oxy-3-methyl-2-propyl-chinolin durch Zinkstaub-Destillation im Vakuum (WOHLNICH, *Ar.* 251, 544). — Tafeln (aus Ligroin). F : 59°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — $2C_{13}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. F : 228°.

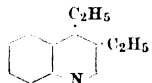


3. **4-Methyl-2-propyl-chinolin, γ -Methyl- α -propyl-chinolin** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.

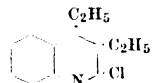
4-Methyl-2-[γ,γ,γ -trichlor- α,β -dibrom-propyl]-chinolin $C_{13}H_{10}NBr_2Cl_3$ = $NC_9H_6(CH_3) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CCl_3$. *B.* Aus 4-Methyl-2-[γ,γ,γ -trichlor-propenyl]-chinolin beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff (SPALLINO, CUCCHIARONI, *G.* 42 I, 520). — Krystalle (aus Alkohol). F : 155°.



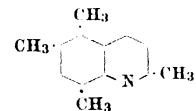
4. **3,4-Diäthyl-chinolin, β,γ -Diäthyl-chinolin** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-3,4-diäthyl-chinolin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff-Eisessig auf 295° (WOHLNICH, *Ar.* 251, 546). — Gelbe, dicke Flüssigkeit. K_{p25} : 177—178°. Flüchtig mit Wasserdampf. — $2C_{13}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. F : 230° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F : 179°.



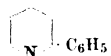
2-Chlor-3,4-diäthyl-chinolin $C_{13}H_{14}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-3,4-diäthyl-chinolin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (WOHLNICH, *Ar.* 251, 546). — Öl. K_{p24-25} : 203—205°.



5. **2,5,6,8-Tetramethyl-chinolin** $C_{13}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (S. 419). *B.* Aus dem Gemisch der beiden stereoisomeren 4-Oxy-2,5,6,8-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinoline beim Erhitzen auf ca. 160° oder beim Kochen mit Mineralsäuren (GARROD, JONES, EVANS, *Soc.* 101, 1392). — Tafeln. F : 28°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). F : 244°. — Chloroplatinat. Braunes Krystallpulver. F : 248° (Zers.). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F : 179°.

H. Stammkerne $C_nH_{2n-13}N$.1. Stammkerne $C_{11}H_9N$.

1. **2-Phenyl-pyridin, α -Phenyl-pyridin** $C_{11}H_9N$, s. nebenstehende Formel (S. 424). *B.* Neben 4-Phenyl-pyridin beim Überleiten von Benzaldehyd, Acetaldehyd und Ammoniak über Aluminiumoxyd bei 360° (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 47, 711; *C.* 1916 I, 921) sowie beim Überleiten von Benzaldehyd mit Acetylen und Ammoniak über Aluminiumoxyd bei 350—420° (TSCH.).



2. **4-Phenyl-pyridin, γ -Phenyl-pyridin** $C_{11}H_9N$, s. nebenstehende Formel (S. 424). *B.* Neben 2-Phenyl-pyridin beim Überleiten von Benzaldehyd, Acetaldehyd und Ammoniak über Aluminiumoxyd bei 360° (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 47, 711; *C.* 1916 I, 921) sowie beim Überleiten von Benzaldehyd mit Acetylen und Ammoniak über Aluminiumoxyd bei 350—420° (TSCH.). — Absorptionsspektrum des Dampfes sowie von Lösungen: PURVIS, *Soc.* 103, 2284, 2288.

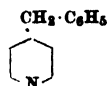


2. Stammkerne $C_{12}H_{11}N$.

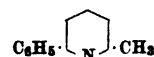
1. **2-Benzyl-pyridin, α -Benzyl-pyridin** $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 425). B. Neben 4-Benzyl-pyridin und anderen Produkten beim Erhitzen von Pyridin mit Benzylchlorid in Gegenwart von Kupferpulver auf 250—280° (TSCHITSCHIBABIN, RJUMSCHIN, *Ж.* 47, 1300; *C.* 1916 II, 147).



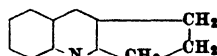
2. **4-Benzyl-pyridin, γ -Benzyl-pyridin** $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 426). B. Neben 2-Benzyl-pyridin und anderen Produkten beim Erhitzen von Pyridin mit Benzylchlorid und Kupferpulver auf 250—280° (TSCHITSCHIBABIN, RJUMSCHIN, *Ж.* 47, 1300; *C.* 1916 II, 147).



3. **2-Methyl-6-phenyl-pyridin, α -Methyl- α' -phenyl-pyridin** $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 426). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 220° 7-Phenyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin (Syst. No. 3226) (SCHOLTZ, *Ar.* 251, 679; vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* 62 [1929], 1070).



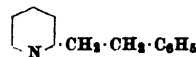
4. **2.3-Trimethylen-chinolin, α,β -Trimethylen-chinolin** $C_{12}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.3-Trimethylen-chinolin-carbonsäure-(4) durch Erhitzen (BORSCHKE, *A.* 377, 121). Aus 2-Aminobenzaldehyd und Cyclopentanone in Gegenwart von Alkalilauge (B.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 59—60°. Destilliert unzersetzt. — $C_{12}H_{11}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 460—462°. — Dichromat. Orangegelbe Prismen (aus Wasser). — $2C_{12}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 235°. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203—204°.



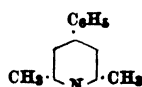
Hydroxymethylat $C_{12}H_{15}ON = C_{12}H_{11}N(CH_2)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{14}N \cdot I$. B. Aus 2.3-Trimethylen-chinolin beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad (BORSCHKE, *A.* 377, 121). Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 207°.

3. Stammkerne $C_{13}H_{13}N$.

1. **2- β -Phenäthyl-pyridin, α -Phenyl- β -[α -pyridyl]-äthan, Dihydro- α -stilbazol** $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. α (oder β)-Chlor- α -phenyl- β -[α -pyridyl]-äthan $C_{13}H_{12}NCl = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$ oder $NC_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Neben anderen Produkten aus α -Stilbazol beim Behandeln mit Ozon in stark salzsaurer Lösung (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* 410, 99). — $C_{13}H_{12}NCl + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther und Wasser.



2. **2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin** $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 428). B. Aus 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 70) bei Einw. von verd. Ammoniak (BAEYER, PROCCARD, *A.* 384, 218). — F: 58—59°. — Pikrat. F: ca. 230°.



1-p-Tolyl-2.6-dimethyl-4-phenyl-pyridiniumhydroxyd $C_{20}H_{21}ON = (CH_3)_2(C_6H_5)C_5H_4N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$. B. Aus 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 70) beim Behandeln mit p-Toluidin in siedendem Alkohol (BAEYER, PROCCARD, *A.* 384, 219). — Perchlorat $C_{20}H_{20}N \cdot ClO_4$. Prismen. F: 205°. — Pikrat. Nadeln. Schwer löslich.

3. **2-[α -Phenyl-propenyl]-pyrrol** $C_{13}H_{13}N = \begin{matrix} HC & - & CH \\ | & & | \\ HC \cdot NH & \cdot & C \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CH_2 \end{matrix}$

1-Methyl-2-[α -phenyl-propenyl]-pyrrol $C_{14}H_{15}N = \begin{matrix} HC & - & CH \\ | & & | \\ HC \cdot N(CH_3) & \cdot & C \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CH_2 \end{matrix}$

B. Aus 1-Methyl-2-benzoyl-pyrrol beim Kochen mit Äthylmagnesiumbromid in Äther und Destillieren des Reaktionsprodukts unter gewöhnlichem Druck (TRONOW, *Ж.* 49, 280; *C.* 1923 III, 775). — Kp_{760} : 281—283°. D_4^{20} : 1,0228. n_D^{20} : 1,5967. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wird an der Luft braun.

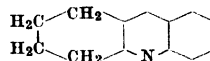
4. **4-Methyl-2-propenyl-chinolin** $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel.



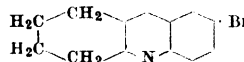
4-Methyl-2-[γ,γ,γ -trichlor-propenyl]-chinolin $C_{13}H_{10}NCl_3 = NC_6H_4(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CCl_3$. B. Aus 2.4-Dimethyl-chinolin beim Erwärmen mit Chloral auf dem Wasserbad (SPALLINO, CUOCHIARONTI, *G.* 42 I, 519; vgl. KOENIGS,

MENGEL, B. 37, 1330). — Schuppen (aus Alkohol). F: 124° (Sp., C.), 126° (K., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroläther und Ligroin (Sp., C.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff 4-Methyl-2-[γ,γ,γ -trichlor- α,β -dibrom-propyl]-chinolin (Sp., C.). Beim Erwärmen mit alkoholischer oder methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad entsteht β -[4-Methyl-chinoly(2)]-acrylsäure (K., M.; Sp., C.). — Hydrochlorid. F: 152° (Sp., C.), 154° (K., M.).

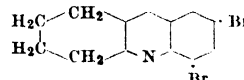
5. **1.2.3.4-Tetrahydro-acridin** $C_{13}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 428). Einw. von Brom: BORSCHÉ, A. 377, 114. Beim Behandeln des Nitrats mit konz. Schwefelsäure erhält man zwei Mononitro-1.2.3.4-tetrahydro-acridine (s. u.). Erhitzt man mit rauchender Schwefelsäure auf 130—140°, so erhält man 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-sulfonsäure-(8)(?) (Syst. No. 3378), eine bei 248—250° schmelzende 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-monosulfonsäure (Syst. No. 3378) und eine 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-disulfonsäure-(x.x) (Syst. No. 3379). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid auf 160—170° entsteht 1-Benzal-1.2.3.4-tetrahydro-acridin (S. 181). — $C_{13}H_{13}N + HBr + 2Br$. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol. Spaltet leicht Brom ab. — Sulfat. F: 148°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 213—214°.



7-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-acridin $C_{13}H_{12}NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 7-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (BORSCHÉ, A. 377, 115). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Ziemlich schwer löslich. — Der Dampf riecht stechend und greift die Schleimhäute an. — Chloraurat. Nadeln. F: 208°. — Pikrat. Grünlichgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 194—195°.



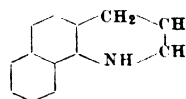
5.7-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-acridin $C_{13}H_{11}NBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5.7-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) bei vorsichtigem Erhitzen über den Schmelzpunkt (BORSCHÉ, A. 377, 117). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol, Äther oder Ligroin). F: 105—107°.



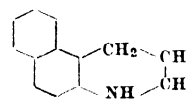
x-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-acridin [vom Schmelzpunkt 126—130° $C_{13}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{13}H_{12}N$. B. Neben der bei 138—139° schmelzenden Mononitro-Verbindung (s. u.) aus dem Nitrat des 1.2.3.4-Tetrahydro-acridins beim Eintragen in konz. Schwefelsäure (BORSCHÉ, A. 377, 110). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 126—130°.

x-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-acridin vom Schmelzpunkt 138—139° $C_{13}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{13}H_{12}N$. B. Neben der bei 126—130° schmelzenden Mononitro-Verbindung (s. o.) aus dem Nitrat des 1.2.3.4-Tetrahydro-acridins beim Eintragen in konz. Schwefelsäure (BORSCHÉ, A. 377, 110). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°.

6. **1.2.3.4-Tetrahydro-7.8-benzo-chinolin** („Tetrahydro- α -naphthochinolin“) $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 429). Gibt mit Bromcyan und Pyridin einen Farbstoff (F: 151°), der tannierte Baumwolle grüngrau anfärbt (KÖNIG, BECKER, J. pr. [2] 85, 383). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{15}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Dunkle Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130° (SASTRY, Soc. 109, 271).



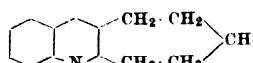
7. **1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinolin** („Tetrahydro- β -naphthochinolin“) $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 429). Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{15}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139° (SASTRY, Soc. 109, 271).



Verbindung $C_{31}H_{29}ON_2 = C_{15}H_{13}N(OH) : CH : CH : CH : CH : CH : NC_{15}H_{12}$. — Bromid $C_{31}H_{29}N_3Br$. B. Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinolin beim Behandeln mit Bromcyan und Pyridin (KÖNIG, BECKER, J. pr. [2] 85, 383). Rote Blättchen (aus Aceton). F: 223°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., J. pr. [2] 85, 360. Färbt tannierte Baumwolle blautichig rot.

4. Stammkerne $C_{14}H_{15}N$.

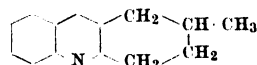
1. **2.3-Pentamethylen-chinolin, α,β -Pentamethylen-chinolin** $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.3-Pentamethylen-chinolin-carbonsäure-(4) beim Erhitzen (BORSCHÉ, A. 377, 122). — Nadeln (aus Ligroin). F: 93,5°. — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt bei



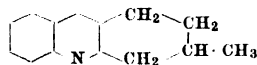
107—108°, erstarrt dann wieder und schmilzt erneut bei 190—191°. — $C_{14}H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 179°. — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln. F: 214°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 197°.

Hydroxymethylat $C_{15}H_{18}ON = C_{14}H_{15}N(CH_2) \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{18}N \cdot I$. Hellgelbes Krystallpulver. F: 195—196° (BORSCHKE, A. 377, 122).

2. 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (BORSCHKE, A. 377, 119). — Tafeln (aus Ligroin). F: 84—85°. — Liefert bei der Destillation über Bleioxyd 2-Methyl-acridin. — Pikrat. Tafeln (aus Methanol). F: 194—195°.



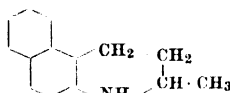
3. 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.



a) Höherschmelzende Form. B. Aus 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) [dargestellt aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (BORSCHKE, A. 377, 118). — Tafeln (aus Ligroin). F: 81—82°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Ligroin. — Liefert bei der Destillation über Bleioxyd 3-Methyl-acridin. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 176—177°.

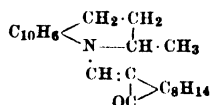
b) Niedrigerschmelzende Form. B. Aus inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) beim Erwärmen mit Isatin und wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Erhitzen der entstandenen 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) über den Schmelzpunkt (BORSCHKE, A. 377, 118). — F: 72—73°. — Liefert bei der Destillation über Bleioxyd 3-Methyl-acridin.

4. 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin, 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin („Tetrahydro-β-naphthochinaldin“) $C_{14}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.



a) **Inaktives 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin, dl-1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin** $C_{14}H_{15}N = C_{10}H_6 \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$ (S. 431). Prismen (aus Methanol). F: 49—50° (GIBSON, SIMONSEN, Soc. 107, 1150). Kp_{15} : 215—216°; Kp_5 : 205° bis 207°. Fluoresciert blau, besonders in Alkohol und Benzol. — Läßt sich durch Behandeln mit α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaurem Ammonium, am besten in heißer schwefelsaurer Lösung, in die optisch aktiven Komponenten spalten; das schwerlösliche α-brom-[d-campher]-π-sulfonsaure Salz der d-Base scheidet sich aus; die aus dem Filtrat freigemachte Base gibt bei Behandlung mit α-brom-[l-campher]-π-sulfonsaurem Ammonium in siedender schwefelsaurer Lösung das α-Brom-[l-campher]-π-sulfonat der l-Base. — $C_{14}H_{15}N + HBr$. Krystalle (aus Essigester). Schmilzt nicht bis 245°; die Lösungen fluorescieren (G., S., Soc. 107, 1159). — Chloroplatinat. Orangerote Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen (G., S., Soc. 107, 1150). — Pikrat $C_{14}H_{15}N + C_6H_5O_7N_3 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100° bis 101° (G., S., Soc. 107, 1150).

3-{[dl-2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinoly]-(1)-methyl}-d-campher $C_{25}H_{30}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus dl-1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin beim Erhitzen mit 3-Oxy-methylen-d-campher in Eisessig (GIBSON, SIMONSEN, Soc. 107, 1157). — Tafeln (aus Alkohol). F: 182—183°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol. $[\alpha]_{25}^{20} + 413,2^\circ$ (Alkohol; c = 0,5), + 351,2° (Benzol; c = 0,5). Zeigt in Eisessig Mutarotation; Anfangsdrehung $[\alpha]_{25}^{20} + 432^\circ$; Enddrehung nach 2 Tagen: + 415,3° (c = 0,5). — Liefert beim Behandeln mit Brom und Alkohol das Hydrobromid des dl-1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldins und 3-Brom-3-formyl-d-campher.



b) **Rechtsdrehendes 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin, d-1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin** $C_{14}H_{15}N = C_{10}H_6 \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Aus der dl-Form s. bei dieser. — Prismen (aus Methanol oder Petroläther). F: 54,6° (GIBSON, SIMONSEN, Soc. 107, 1155). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_{25}^{20} + 109^\circ$ (Alkohol; c = 0,7), + 157,0° (Benzol; c = 0,5). — $2C_{14}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerotes Krystallpulver. Beginnt bei 200° sich zu zersetzen. Unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{14}H_{15}N + C_{10}H_{16}O_4BrS$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 240° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. $[\alpha]_{25}^{20} + 134,6^\circ$ (Alkohol; c = 0,5).

N-Benzoylderivat $C_{31}H_{19}ON = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} CH_2 & \text{---} & CH_2 \\ & N(CO \cdot C_6H_5) \cdot & CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem α -Brom-[d-campher]- π -sulfonat des d-1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldins beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 107, 1156). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°. Löslich in Alkohol und Aceton. $[\alpha]_{25}^{20}$: —587,6° (Alkohol; c = 0,36).

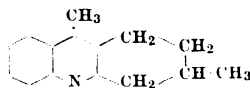
c) **Links-drehendes 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin, l-1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldin** $C_{14}H_{15}N = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} CH_2 & \text{---} & CH_2 \\ & NH \cdot & CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. *B.* Aus der dl-Form s. bei dieser. — Prismen (aus Methanol oder Petroläther). F: 54,6° (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 107, 1155). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_{25}^{20}$: —108,5° (Alkohol; c = 0,6). — α -Brom-[d-campher]- π -sulfonat $C_{14}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 240° (Zers.). $[\alpha]_{25}^{20}$: +20,6° (Alkohol; c = 0,6). — α -Brom-[l-campher]- π -sulfonat $C_{14}H_{15}N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 240° (vorangehende Zersetzung). $[\alpha]_{25}^{20}$: —134,5° (Alkohol; c = 0,5).

N-Benzoylderivat $C_{21}H_{19}ON = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} CH_2 & \text{---} & CH_2 \\ & N(CO \cdot C_6H_5) \cdot & CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des l-1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzo-chinaldins beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 107, 1157). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°. $[\alpha]_{25}^{20}$: +587,6° (Alkohol; c = 0,35).

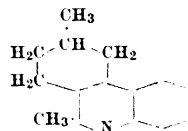
5. Stammkerne $C_{15}H_{17}N$.

1. **3.9-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin** $C_{15}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 6.9-Dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthridin (s. u.) aus 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanon-(3) [aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] beim Erhitzen mit Anilin auf 150° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad; die Trennung von 6.9-Dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthridin erfolgt durch Darstellung des Hydrochlorids, das schwerer löslich ist als das der isomeren Verbindung (BORSCHÉ, A. 377, 91). Beim Kochen von 2-Amino-acetophenon mit rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (B., A. 377, 95). — Nadeln (aus Petroläther). F: 72—74°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Mineralsäuren mit gelbgrüner Fluoreszenz. $[\alpha]_{25}^{20}$: +57,1° (Alkohol; p = 4,8). — Liefert bei der Destillation über glühenden Zinkstaub im Wasserstoffstrom 3.9-Dimethyl-acridin und in geringer Menge 3.9-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin. — Hydrochlorid. Schwer löslich. — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 166°. — Dichromat. Ziemlich schwer löslich. — $2C_{15}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Schmilzt zwischen 213° und 223°. — Pikrat. Gelbes Krystallpulver. F: 193° (unscharf).

Hydroxymethylat $C_{16}H_{21}ON = (CH_3)_2C_{13}H_{11}N(CH_2) \cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{20}N \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 232—233° (BORSCHÉ, A. 377, 94).

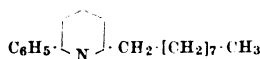


2. **6.9-Dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-phenanthridin** $C_{15}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3.9-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin aus 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanon-(3) [aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] beim Erhitzen mit Anilin auf 150° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad; die Trennung von 3.9-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin erfolgt zunächst durch Darstellung des Hydrochlorids, das leichter löslich ist als das der isomeren Base, dann mit Hilfe des Dichromats, das schwerer löslich ist als das der isomeren Verbindung (BORSCHÉ, A. 377, 97). — Krystalle (aus Ligroin). F: 78°. Löst sich in Mineralsäuren ohne Fluoreszenz. $[\alpha]_{25}^{20}$: +133,7° (Alkohol; p = 4,9). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 6.9-Dimethyl-phenanthridin. — $C_{15}H_{17}N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. — Dichromat. Sehr schwer löslich. — Pikrat. Gelbes Krystallpulver. F: 208° (Zers.).



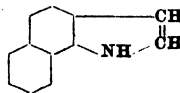
6. 2-n-Nonyl-6-phenyl-pyridin, α -n-Nonyl-

α' -phenyl-pyridin $C_{30}H_{27}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Oxim des Cinnamalmethyl-n-nonyl-ketons bei der trocknen Destillation (SCHOLTZ, MEYER, B. 43, 1863). — Hellgelbes Öl. Kp_{30} : 165—170°. — $2C_{30}H_{27}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Nadeln (aus Wasser). F: 201°.



I. Stammkerne $C_nH_{2n-15}N$.1. Stammkerne $C_{11}H_9N$.

1. **6,7-Benzo-indol** („ α -Naphthindol“) $C_{11}H_9N$, s. nebenstehende Formel (S. 432). F: 173° (F. MEYER, OPPENHEIMER, B. 51, 1243).



2. **Diphenylenimin, Dibenzopyrrol, Carbazol** $C_{12}H_9N$, s. nebenstehende Formel (S. 433). B. In geringer Menge beim Erhitzen von Anilin mit Wasserstoff auf 800—850° (R. MEYER, TANZEN, B. 46, 3198).



Beim Überhitzen von Diphenylamin durch Berührung mit einem rotglühenden Platindraht (H. MEYER, HOFMANN, M. 37, 705). Aus N,N-Diphenyl-hydroxylamin durch Einw. von konz. Schwefelsäure in Eisessig bei -20°, neben 4-Oxy-diphenylamin (WIELAND, MÜLLER, B. 46, 3306). Neben anderen Verbindungen beim Eintragen von N,N-Diphenyl-hydrazin-hydrochlorid in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgenden Reduzieren mit $NaHSO_3$ in der Wärme (MARQUEYROL, MURAOUR, Bl. [4] 15, 514). Beim Eingießen von Diphenyl-2,2'-bis-diazoniumbromid-Lösung in heiße Cuprobromid-Lösung oder beim Diazotieren von 2,2'-Diamino-diphenyl in heißer konzentrierter Bromwasserstoffsäure bzw. Salzsäure in Gegenwart von Cuprobromid bzw. Cuprochlorid (DOBBIE, FOX, GAUGE, Soc. 99, 1618, 1619). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-benzotriazol-sulfonsäure-(5) auf 390—400° (SCHWALBE, WOLFF, B. 44, 237). — Zur Darstellung von reinem Carbazol befreit man das käufliche Produkt durch Behandlung mit Solventnaphtha von Phenanthren, durch Behandlung mit 98%iger Schwefelsäure von Anthracen und sublimiert (CLARK, J. ind. eng. Chem. 11, 208; C. 1919 IV, 511). — Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, M. 31, 419. Fluorescenz im ultravioletten Licht bei der Temperatur der flüssigen Luft: GOLDSTEIN, C. 1911 II, 342, 586. Die nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auftretende Phosphorescenz ist auf Verunreinigungen zurückzuführen (G.). Löslichkeit von Carbazol (g in 100 g Lösungsmittel) in Benzol bei 15,5°: 0,7, bei 30°: 1,0, bei 50°: 5,0; in Toluol bei 15,5°: 0,4, bei 50°: 1,6, bei 100°: 4,8; in Chloroform bei 30°: 0,6, bei 50°: 1,1; in Schwefelkohlenstoff bei 30°: 0,4; in Aceton bei 15,5°: 6,1, bei 30°: 9,7, bei 50°: 62,3; in Tetrachlorkohlenstoff bei 30°: 0,1, bei 50°: 0,3; in Äther bei 15,5°: 2,5, bei 30°: 2,9 (CLARK, J. ind. eng. Chem. 11 [1919], 206). Wärmetönung der Auflösung in Benzol: TSCHELINZEW, TRONOW, Ж. 46, 1881; C. 1915 II, 470.

Chemisches Verhalten. Carbazol gibt mit 4 Atomen Brom in Eisessig + Acetanhydrid 3,6-Dibrom-carbazol (LIST, D. R. P. 275833; C. 1914 II, 182; Frdl. 11, 1194; vgl. LINDEMANN, MÜHLHAUS, B. 58 [1925], 2372; McLINTOCK, TUCKER, Soc. 1927, 1215). Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol 10%iger Salpetersäure auf 80—90° (AGFA, D. R. P. 295817; C. 1917 I, 295; Frdl. 13, 249) oder beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) in Nitrobenzol bei 10—20° (Höchstearb., D. R. P. 294016; C. 1916 II, 619; Frdl. 12, 909) 3-Nitro-carbazol. Beim Erwärmen von Carbazol mit Schwefelsäure (D: 1,84) bis zur völligen Löslichkeit in Wasser und Alkalien, Abkühlen des Reaktionsgemisches und Zufügen von konz. Salpetersäure und Alkalinitrat entsteht 1,3,6,8-Tetranitro-carbazol (CASSELLA & Co., D. R. P. 268173; C. 1914 I, 201; Frdl. 11, 174). Einw. von Chlorschwefel (S_2Cl_2) auf Carbazol: AGFA, D. R. P. 233520; C. 1911 I, 1334; Frdl. 10, 147; H. F., D. R. P. 248583; C. 1912 II, 303; Frdl. 11, 502. Carbazol liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Schwefelsäuremonohydrat auf 80—100° unter vermindertem Druck (H. F., D. R. P. 268787; C. 1914 I, 311; Frdl. 11, 168), beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3 -Gehalt) in Nitrobenzol (H. F., D. R. P. 275795; C. 1914 II, 95; Frdl. 12, 148) oder beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in kaltem Nitrobenzol (C. & Co., D. R. P. 260898; C. 1913 II, 191; Frdl. 11, 173) Carbazol-sulfonsäure-(3?). Zur Überführung von Carbazol in Disulfonsäuren (BECHHOLD, B. 23, 2144; SCHULTZ, HAUSENSTEIN, J. pr. [2] 76, 338) vgl. a. SCHWALBE, WOLFF, B. 44, 236; Soc. 99, 105; BAYER & Co., D. R. P. 224952; C. 1910 II, 700; Frdl. 10, 146. Gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad Carbazol-trisulfonsäure-(1,3,6) (BAYER & Co., D. R. P. 258298; C. 1913 I, 1481; Frdl. 11, 170). Über Bildung einer Aminocarbazol-trisulfonsäure beim Erhitzen von Carbazol mit Hydroxylamin, Ferrosulfat und konz. Schwefelsäure vgl. DE TUSKI, D. R. P. 287756; C. 1915 II, 1034; Frdl. 12, 120. Carbazol liefert beim Kochen mit Formaldehyd-Lösung und Kaliumcarbonat in Alkohol N-Oxymethyl-carbazol (LANGE, D. R. P. 256757; C. 1913 I, 974; Frdl. 11, 176). Gibt mit p-Nitroso-phenol in konz. Schwefelsäure unterhalb 30° das Indophenol $C_{12}H_9ON_2$ (S. 163) (C. & Co., D. R. P. 218371, 230119; C. 1910 I, 783; 1911 I, 360; Frdl. 10, 256, 301). Über Indophenole aus Carbazol und 2-Chlor-4-nitroso-phenol bzw. 2,6-Dibrom-4-nitroso-phenol vgl. C. & Co., D. R. P. 235836; C. 1911 II, 241; Frdl. 10, 259. Carbazol wird durch Acetanhydrid bei 98° in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Eisenchlorid leicht in N-Acetyl-carbazol übergeführt;

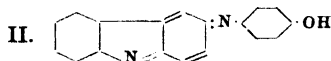
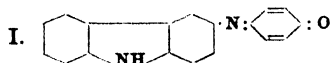
in Abwesenheit von Katalysatoren erfolgt bei dieser Temperatur fast gar keine Acetylierung (BÖSEKEN, R. 31, 364). Carbazol-kalium gibt mit Chloressigsäureäthylester [Carbazyl-(9)]-essigsäureäthylester (Höchstes Farbw., D. R. P. 255304; C. 1913 I, 350; *Frdd.* 11, 171). Carbazol gibt mit Phthalsäureanhydrid in starker Schwefelsäure bei 150—180° gelbe Farbstoffe (BASF, D. R. P. 275670; C. 1914 II, 100; *Frdd.* 12, 466). Carbazol-kalium gibt mit Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur Carbazol-N-carbonsäure (C. & Co., D. R. P. 241899; C. 1913 I, 299; *Frdd.* 10, 260), beim Erhitzen unter Druck auf 230° überwiegend Carbazol-carbonsäure-(1) (Syst. No. 3263), beim Erhitzen unter Druck auf 270° überwiegend Carbazol-dicarbon-säure-(x,x) (Syst. No. 3295) (H. F., D. R. P. 263150; C. 1913 II, 730; *Frdd.* 11, 169). Bei gemeinsamer Oxydation von Carbazol und 4-Amino-phenol mit Braunstein in kalter konzentrierter Schwefelsäure entsteht das Indophenol $C_{12}H_9ON_2$ (s. u.) (C. & Co., D. R. P. 227323; C. 1910 II, 1422; *Frdd.* 10, 258). Carbazol gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther Carbazol-magnesiumjodid (s. u.) (ODDO, G. 41 I, 259). Einw. von Epichlorhydrin bei 250—260°: H. F., D. R. P. 284291; C. 1915 II, 110; *Frdd.* 12, 152. Carbazol gibt mit 5,7-Dibrom-isatinchlorid einen bordeauxroten Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 247321; C. 1913 II, 168; *Frdd.* 11, 313).

Carbazol gibt mit Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff einen grünen Niederschlag (HILFERT, WOLF, B. 46, 2216).

Salze und additionelle Verbindungen. $C_{12}H_9N + HClO_4$. Blätter (HOFFMANN, METZLER, LECHER, B. 43, 180). Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird durch Wasser hydrolysiert. — Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol $C_{12}H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 199,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 796), 204° (CIUSA, VECCHIOTTI, R. A. L. [5] 21 II, 164; G. 43 II, 95). — Verbindung mit 2-Chlor-1,3,5-trinitro-benzol $C_{12}H_9N + C_6H_3ClO_6N_3$. Dunkelrote Krystalle. Erweicht bei 140°, schmilzt bei 155° (C. V.). — Verbindungen mit 2,4,6-Trinitro-toluol: $C_{12}H_9N + C_7H_5O_6N_3$. Dunkelgelbe Nadeln. Erweicht bei 140°, ist bei 200° noch nicht vollständig geschmolzen (C. V.; vgl. dazu KRE-MANN, STRZELBA, M. 42 [1921], 176; RHEINOLDT, J. pr. [2] 111 [1925], 270). — $2C_{12}H_9N + 3C_7H_5O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 160° (C. V.; vgl. indessen RH.).

Carbazol-magnesiumhydroxyd $C_{12}H_9ONMg = C_{12}H_9N \cdot Mg \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht aus Carbazol und Methylmagnesiumjodid in Äther (ODDO, G. 41 I, 259) oder aus Carbazol und Propylmagnesiumjodid in Benzol (TSCHELINZEW, TRONOW, Z. 46, 1881; C. 1915 II, 470). — Wärmetönung der Zersetzung des Jodids durch Wasser: TSCH., Tr. Das Jodid gibt in Gegenwart von Äther mit Acetylchlorid N-Acetyl-carbazol, mit Benzoylchlorid N-Benzoyl-carbazol (O.). Beim Behandeln des Jodids mit Kohlendioxyd in äther. Suspension oder in siedendem Toluol oder Cymol bildet sich Carbazol-N-carbonsäure; erhitzt man das feste Jodid im Kohlendioxyd-Strom auf 265—270°, so erhält man Carbazol-carbonsäure-(1) (O.). Das Jodid gibt mit Chlorameisensäureäthylester in Äther Carbazol-N-carbonsäureäthylester (O.). — Verbindung des Jodids mit Äther $C_{12}H_9N \cdot MgI + C_4H_{10}O$. Amorphes Pulver. Leicht löslich in Benzol und Toluol; wird durch Wasser zersetzt (O.). Färbt sich beim Aufbewahren gelb (O.).

Indophenol $C_{12}H_9ON_2$, Formel I oder II. B. Aus Carbazol und p-Nitroso-phenol in konz. Schwefelsäure unterhalb 30° (CASSELLA & Co., D. R. P. 218371, 230119; C. 1910 I, 783; 1911 I, 360; *Frdd.* 10, 256, 301). Durch gemeinsame Oxydation von Carbazol und p-Amino-phenol mit Braunstein in kalter konzentrierter Schwefelsäure (C. & Co., D. R. P. 227323; C. 1910 II, 1422; *Frdd.* 10, 258). — Violettblaues Pulver. Leicht löslich in warmem Alkohol mit rotvioletter, in Chloroform, Aceton und Benzol mit fuchsinroter Farbe, unlöslich



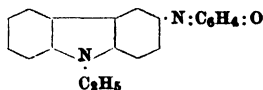
in Wasser sowie in verd. Säuren und Alkalien (C. & Co., D. R. P. 230119). — Gibt bei der Reduktion 3-[4-Oxy-anilino]-carbazol (Syst. No. 3398) (C. & Co., D. R. P. 230119). Liefert in wäßr. Lösung mit Na_2SO_3 oder $NaHSO_3$ das Natriumsalz der [3-(4-Oxy-anilino)-carbazol]-sulfonsäure-(x) (s. u.) (C. & Co., D. R. P. 267335; C. 1913 II, 2066; *Frdd.* 11, 175). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff (Hydronblau R; vgl. *Schultz*, Tab. 7. Aufl., No. 1111): C. & Co., D. R. P. 218371, 224590, 224591; C. 1910 I, 783; II, 704; *Frdd.* 10, 301, 303. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kornblumenblau (C. & Co., D. R. P. 230119).

[3-(4-Oxy-anilino)-carbazol]-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_{11}O_4N_2S = HO_3S \cdot C_{12}H_{11}ON_2$. B. Aus dem Indophenol $C_{12}H_9ON_2$ und Na_2SO_3 oder $NaHSO_3$ in wäßr. Lösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 267335; C. 1913 II, 2066; *Frdd.* 11, 175). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Gibt in saurer und alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln blaue Färbungen. — Überführung in einen Schwefelfarbstoff: C. & Co., D. R. P. 293577; C. 1916 II, 534; *Frdd.* 13, 573. — Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 267335).

Funktionelle Derivate des Carbazols.

N-Methyl-carbazol $C_9H_9N = C_8H_8N \cdot CH_3$ (S. 436). B. Aus Carbazol-kalium und Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur (EHRENREICH, M. 33, 1104). Durch Erhitzen von [Carbazyl-(9)]-essigsäure auf 240—250° (Höchster Farb., D. R. P. 255304; C. 1913 I, 350; Frdl. 11, 171). — Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit Natriumnitrit-Lösung und Salzsäure bei Siedetemperatur (H. F., D. R. P. 259504; C. 1913 I, 1742; Frdl. 11, 172) oder der Lösung in Nitrobenzol mit konz. Salpetersäure bei 10—20° (H. F., D. R. P. 294016; C. 1916 II, 619; Frdl. 12, 909) entsteht 9-Methyl-3-nitro-carbazol. Gibt mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Benzol 9-Methyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol und 9-Methyl-3.6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol (E.).

N-Äthyl-carbazol $C_{11}H_{13}N = C_{10}H_9N \cdot C_2H_5$ (S. 436). B. Aus Carbazol-kalium und Äthyljodid bei Zimmertemperatur (LEVY, M. 33, 178). — Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit Natriumnitrit-Lösung und Salzsäure bei Siedetemperatur (Höchster Farb., D. R. P. 259504; C. 1913 I, 1742; Frdl. 11, 172) oder mit 43%iger Salpetersäure bei 10—20° (H. F., D. R. P. 294016; C. 1916 II, 619; Frdl. 12, 909) erhält man 9-Äthyl-3-nitro-carbazol. Gibt mit Schwefelsäure (D: 1,84) bei 150—160° (CASSELLA & Co., D. R. P. 256718; C. 1913 I, 974; Frdl. 11, 174) oder mit Chlorsulfonsäure in kaltem Nitrobenzol (CA. & Co., D. R. P. 260898; C. 1913 II, 191; Frdl. 11, 173) 9-Äthyl-carbazol-sulfonsäure-(3?). Durch Kondensation von N-Äthyl-carbazol mit p-Nitroso-phenol in kalter konzentrierter Schwefelsäure (CA. & Co., D. R. P. 224951; C. 1910 II, 699; Frdl. 10, 257) oder durch gemeinsame Oxydation von N-Äthyl-carbazol und p-Amino-phenol mit Chromschwefelsäure (CA. & Co., D. R. P. 227323; C. 1910 II, 1422; Frdl. 10, 258) erhält man das Indophenol der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3398). N-Äthyl-carbazol gibt mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Nitrobenzol 9-Äthyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol und 9-Äthyl-3.6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol (COPISAROW, WEIZMANN, Soc. 107, 884; CA. & Co., D. R. P. 261495; C. 1913 II, 396; Frdl. 11, 621); bei der Umsetzung mit symm. Phthalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erhält man neben diesen Verbindungen 3.3-Bis-[9-äthyl-carbazyl-(3)]-phthalid(?) (Syst. No. 4558) und 9-Äthyl-3.6-bis-[3-[9-äthyl-carbazyl-(3)]-phthalidyl-(3)]-carbazol(?) (Syst. No. 4681) (Co., W.). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel: CA. & Co., D. R. P. 293578; C. 1916 II, 622; Frdl. 13, 570.



N-Propyl-carbazol $C_{12}H_{15}N = C_{10}H_9N \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Carbazol-kalium und Propyljodid auf dem Wasserbad (LEVY, M. 33, 179). — Nadeln (aus Alkohol). F: 50°. — Pikrat. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 98°.

N-Isopropyl-carbazol $C_{15}H_{19}N = C_{10}H_9N \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (LEVY, M. 33, 180). — F: 120°. — Pikrat. Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

N-Butyl-carbazol $C_{16}H_{21}N = C_{10}H_9N \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (LEVY, M. 33, 180). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58°. — Pikrat. Rubinrote Nadeln. F: 89°.

N-sek.-Butyl-carbazol $C_{16}H_{21}N = C_{10}H_9N \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (LEVY, M. 33, 181). — Öl. — Pikrat $C_{16}H_{21}N + C_6H_5O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 64°.

N-Isobutyl-carbazol $C_{16}H_{21}N = C_{10}H_9N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (LEVY, M. 33, 181). — Öl. — Pikrat $C_{16}H_{21}N + C_6H_5O_7N_3$. Hellrote Nadeln. F: 177°.

N-sek.-n-Amyl-carbazol $C_{17}H_{23}N = C_{10}H_9N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (LEVY, M. 33, 182). — Öl. — Pikrat $C_{17}H_{23}N + C_6H_5O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 93°.

N-Isoamyl-carbazol $C_{17}H_{23}N = C_{10}H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (LEVY, M. 33, 181). — Öl. — Pikrat $C_{17}H_{23}N + C_6H_5O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 85°.

N-Allyl-carbazol $C_{15}H_{17}N = C_{10}H_9N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. B. Aus Carbazol-kalium und Allyljodid bei Zimmertemperatur (LEVY, M. 33, 182). — Rhomben (aus Alkohol). F: 56°. — Pikrat. Rote Nadeln. F: 86°.

N-Phenyl-carbazol $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_9N \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von Carbazol-kalium mit Brombenzol und etwas Kupferpulver im Autoklaven auf 180—220° (CASSELLA & Co., D. R. P. 224951; C. 1910 II, 699; Frdl. 10, 257). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82—84°.

(C. & Co.). — Beim Behandeln einer Lösung in Nitrobenzol mit konz. Salpetersäure bei 10° bis 20° entsteht 9-Phenyl-3-nitro-carbazol (Höchstler Farbzw., D. R. P. 294016; C. 1916 II, 619; *Frdl.* 12, 909).

N-Benzyl-carbazol $C_{19}H_{15}N = C_{12}H_8N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Carbazol-kalium und Benzylchlorid bei Zimmertemperatur (LEVY, *M.* 33, 183). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114° (L.), 118—120° (CASSELLA & Co., D. R. P. 224951; C. 1910 II, 699; *Frdl.* 10, 257). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol (C. & Co.). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel: C. & Co., D. R. P. 293578; C. 1916 II, 622; *Frdl.* 13, 570. — Pikrat. Rote Nadeln. F: 105° (L.).

N-Triphenylmethyl-carbazol $C_{31}H_{23}N = C_{12}H_8N \cdot C(C_6H_5)_3$. B. Aus Carbazol-kalium und Triphenylchlormethan in siedendem Benzol (LEVY, *M.* 33, 183). — Rhomben (aus Toluol). F: 245°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

N-Oxymethyl-carbazol $C_{13}H_{11}ON = C_{12}H_8N \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Aus Carbazol und Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Alkohol (LANGE, D. R. P. 256757; C. 1913 I, 974; *Frdl.* 11, 176). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128° (Zers.). — Geht bei Einw. von Mineralsäuren in 3.3'-Methylen-di-carbazol (Syst. No. 3495) über.

N-Acetyl-carbazol $C_{14}H_{11}ON = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot CH_3$ (S. 436). B. Aus Carbazol und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Eisenchlorid bei 98° (BÖESEKEN, *R.* 31, 364). Durch Einw. von Acetylchlorid auf Carbazol-magnesiumjodid (S. 163) in siedendem Äther (ODDO, *G.* 41 I, 265). — Krystalle (aus Petroläther). F: 76° (B.). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel: CASSELLA & Co., D. R. P. 293578; C. 1916 II, 622; *Frdl.* 13, 570.

N-Propionyl-carbazol $C_{15}H_{13}ON = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot C_2H_5$. B. Aus Carbazol-magnesiumjodid (S. 163) und Propionylchlorid in Äther auf dem Wasserbad (ODDO, *G.* 44 I, 485). — Nadeln (aus Benzin). F: 90°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, schwer löslich in Petroläther. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,46) 9-Propionyl-3-nitro-carbazol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Pikrat $C_{15}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 140°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol und Benzol.

N-Pelargonyl-carbazol $C_{21}H_{25}ON = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. B. Aus Carbazol-kalium und Pelargonsäurechlorid bei gewöhnlicher Temperatur (COPISAROW, *Soc.* 113, 818). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72—73°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit hochsiedenden Lösungsmitteln den Säurerest ab.

N-Palmityl-carbazol $C_{26}H_{39}ON = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. B. Aus Carbazol-kalium und Palmitylchlorid bei 75° (COPISAROW, *Soc.* 113, 819). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91°. — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts unter Bildung von Carbazol.

N-Benzoyl-carbazol $C_{15}H_{13}ON = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot C_6H_5$ (S. 437). B. Aus Carbazol-magnesiumjodid (S. 163) und Benzoylchlorid in Äther auf dem Wasserbad (ODDO, *G.* 41 I, 266). — F: 98°.

N,N'-Oxalyl-di-carbazol, N,N';N',N'-Bis-diphenylen-oxamid $C_{26}H_{18}O_2N_2 = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot CO \cdot NC_{12}H_8$. B. Aus Carbazol-kalium und Oxalylchlorid (COPISAROW, *Soc.* 113, 819). — Krystalle (aus Nitrobenzol oder Schwefelkohlenstoff). F: 265—266°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Pyridin, leichter in Essigester, Eisessig, Benzol und Aceton.

Carbazol-N-carbonsäure, N,N-Diphenylen-carbamidsäure $C_{15}H_9O_2N = C_{12}H_8N \cdot CO_2H$. Vgl. darüber ODDO, *G.* 41 I, 261; CASSELLA & Co., D. R. P. 241899; C. 1912 I, 299; *Frdl.* 10, 260.

Carbazol-N-carbonsäureäthylester, N,N-Diphenylen-carbamidsäureäthylester $C_{15}H_{13}O_2N = C_{12}H_8N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Carbazol-magnesiumjodid (S. 163) und Chlorameisensäureäthylester in Äther auf dem Wasserbad (ODDO, *G.* 41 I, 264). — Nadeln (aus Petroläther). F: 77,5°. Leicht löslich in Äther, Petroläther, Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Wird beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge oder Ammoniak in Carbazol, Kohlendioxyd und Äthylalkohol gespalten.

N,N'-Carbonyl-di-carbazol, N,N';N',N'-Bis-diphenylen-harnstoff $C_{22}H_{16}ON_2 = C_{12}H_8N \cdot CO \cdot NC_{12}H_8$. B. Beim Überleiten von Phosgen über Carbazol-kalium bei 150° bis 160° (COPISAROW, *Soc.* 113, 819). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181—183°.

[Carbasyl-(9)]-essigsäure, N.N-Diphenyl-glycin $C_{14}H_{11}O_2N = C_{12}H_9N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Beim Kochen des Äthylesters (s. u.) mit 35%iger Natronlauge (Höchst Farbw., D. R. P. 255304; C. 1913 I, 350; *Frdl.* 11, 171). — Blättchen (aus Essigester). F: 215°. Leicht löslich in Äther und Eisessig, löslich in Alkohol, Chloroform und Xylol. — Gibt beim Erhitzen auf 240—250° N-Methyl-carbazol.

Äthylester $C_{16}H_{15}O_2N = C_{12}H_9N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Carbazol-kalium und Chlor-essigsäureäthylester bei Siedetemperatur (Höchst Farbw., D. R. P. 255304; C. 1913 I, 350; *Frdl.* 11, 171). — Krystalle (aus Alkohol). F: 97°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

N-Phenoxyacetyl-carbazol $C_{20}H_{15}O_2N = C_{12}H_9N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. B. Aus Carbazol-kalium und Phenoxyessigsäurechlorid (COPISAROW, *Soc.* 113, 818). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 121—122° unter Rückbildung von Carbazol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Salpetersäure eine grüne Färbung.

N-p-Toluolsulfonyl-carbazol $C_{18}H_{15}O_2NS = C_{12}H_9N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von Carbazol-kalium mit p-Toluolsulfochlorid und etwas Kupferpulver auf 180—220° (CASSELLA & Co., D. R. P. 224951; C. 1910 II, 699; *Frdl.* 10, 257). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°.

N-Nitroso-carbazol $C_{12}H_9ON_2 = C_{12}H_9N \cdot NO$ (S. 437). B. Man fügt gesättigte wäßrige Natriumnitrit-Lösung zu einer warmen Lösung von Carbazol in Eisessig (WIELAND, SÜSSER, A. 392, 182). — F: 82,5° (W., LECHER, A. 392, 168), 82° (BLOM, *J. pr.* [2] 94, 78). Leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Ligroin (B.). — Gibt beim Kochen mit Xylol Carbazol und 3-Nitro-carbazol (W., L.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Äther N-Amino-carbazol (W., S.). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther Carbazol und Diphenylamin (W., ROSEUR, B. 48, 1121). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von Salpetersäure blau; die gelbe Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von alkoh. Kalilauge blaßrosa (B.).

N-Amino-carbazol, N.N-Diphenyl-hydrasin $C_{12}H_{10}N_2 = C_{12}H_9N \cdot NH_2$. B. Durch Reduktion von N-Nitroso-carbazol mit Zinkstaub und Eisessig in feuchtem Äther in der Kälte (WIELAND, SÜSSER, A. 392, 183). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147° (Zers.) (W., S.), 151° (BLOM, *J. pr.* [2] 94, 78). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (W., S.). — Gibt bei der Oxydation mit unterchloriger Säure 1.1;4.4-Bis-diphenyl-tetrazen-(2) (S. 167) (W., S.). — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure hellgrün (B.).

N-Benzalaminocarbazol, Benzaldehyd-diphenyl-hydrason $C_{18}H_{14}N_2 = C_{12}H_9N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. B. Aus N-Amino-carbazol und Benzaldehyd in warmem Alkohol (WIELAND, SÜSSER, A. 392, 184). — Nadeln. F: 137°.

N-[2-Nitro-benzalaminocarbazol, 2-Nitro-benzaldehyd-diphenyl-hydrason $C_{18}H_{12}O_2N_2 = C_{12}H_9N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus N-Amino-carbazol und 2-Nitro-benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Eisessig in warmem Alkohol (BLOM, *J. pr.* [2] 94, 80). — Rotgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 149°. Leicht löslich in heißem Toluol, Chloroform, Eisessig und Essigester, schwer in Alkohol. — Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen farblos, bei Zusatz von Salpetersäure erst grün, dann gelb und gibt beim Überschichten mit Eisenchlorid-Lösung einen grünen Ring.

Acetophenon-diphenyl-hydrason $C_{20}H_{16}N_2 = C_{12}H_9N \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_5$. B. Aus N-Amino-carbazol und Acetophenon in wenig Eisessig (BLOM, *J. pr.* [2] 94, 84). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Die goldgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei Zusatz von Salpetersäure erst farblos, dann rot.

N-Cinnamalaminocarbazol, Zimtaldehyd-diphenyl-hydrason $C_{21}H_{16}N_2 = C_{12}H_9N \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. B. Aus N-Amino-carbazol und Zimtaldehyd in heißem Alkohol (BLOM, *J. pr.* [2] 94, 83). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig), gelbbraune Prismen (aus Toluol + Ligroin). F: 131°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Ligroin. — Die goldgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei Zusatz von Salpetersäure fahl gelbbraun.

N-Salicylalaminocarbazol, Salicylaldehyd-diphenyl-hydrason $C_{19}H_{14}ON_2 = C_{12}H_9N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus N-Amino-carbazol und Salicylaldehyd in siedendem Alkohol (BLOM, *J. pr.* [2] 94, 81). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in heißem Toluol, Aceton und Essigester, schwerer in Alkohol; die Lösungen sind gelb. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe.

N-[2-Methoxy-benzalaminocarbazol, 2-Methoxy-benzaldehyd-diphenyl-hydrason $C_{20}H_{16}ON_2 = C_{12}H_9N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus N-Amino-carbazol und

2-Methoxy-benzaldehyd in siedendem Alkohol (BLOM, *J. pr.* [2] 94, 81). — Nadeln (aus Eisessig). F: 147—148°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Aceton und Essigester mit gelber Farbe, sehr schwer in Alkohol und Ligroin. — Die goldgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Dichromat grün.

N-[3-Oxy-benzalamin]-carbazol, 3-Oxy-benzaldehyd-diphenylenhydrazon $C_{19}H_{15}ON_2 = C_{12}H_9N:N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus N-Amino-carbazol und 3-Oxy-benzaldehyd bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure in Alkohol (BLOM, *J. pr.* [2] 94, 82). — Hellgraue Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, schwer in Ligroin. — Färbt sich an der Luft dunkler. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

N-[4-Oxy-benzalamin]-carbazol, 4-Oxy-benzaldehyd-diphenylenhydrazon $C_{19}H_{15}ON_2 = C_{12}H_9N:N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus N-Amino-carbazol und 4-Oxy-benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Eisessig in warmem Alkohol (BLOM, *J. pr.* [2] 94, 82). — Hellgraue Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 189°. Sehr leicht löslich in Essigester und Aceton, leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — Die goldgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Dichromat oder Eisenchlorid grün, auf Zusatz von etwas Salpetersäure vorübergehend violett.

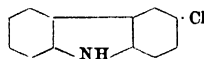
N-Vanillalamin-carbazol, Vanillin-diphenylenhydrazon $C_{20}H_{15}O_2N_2 = C_{12}H_9N:N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Amino-carbazol und Vanillin bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure in heißem Alkohol (BLOM, *J. pr.* [2] 94, 83). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Sehr leicht löslich in Essigester, Äther, Aceton, Chloroform und Toluol, leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — Die goldgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure dunkelgrün.

N-Acetamin-carbazol, N'-Acetyl-N.N-diphenylen-hydrazin $C_{14}H_{13}ON_2 = C_{12}H_9N:NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N-Amino-carbazol mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure oder Acetanhydrid (BLOM, *J. pr.* [2] 94, 79). — Nadeln (aus Alkohol). F: 247°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Eisenchlorid oder Dichromat grün.

1.1; 4.4-Bis-diphenylen-tetrazen-(2), Di-carbazyl-(9)-diimid, N.N'-Azocarbazol („Dibiphenyltetrazen“) $C_{24}H_{18}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} N:N:N:N \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Zufügen von Natriumhypochlorit-Lösung zu einer mit 1n-Salzsäure unterschichteten ätherischen Lösung von N-Amino-carbazol unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch (WIELAND, SÜSSER, *A.* 392, 184). — Gelblichgrüne Tafeln (aus Xylol). Zersetzt sich bei 216°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird durch Chlorwasserstoff-Gas in siedendem Toluol nicht verändert. Entwickelt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder mit Brom in Chloroform oder beim Kochen mit Xylol unter Zusatz von Kupferpulver Stickstoff.

Substitutionsprodukte des Carbazols.

3-Chlor-carbazol $C_{12}H_9NCl$, s. nebenstehende Formel (*S.* 437). Liefert mit ca. 10%iger Salpetersäure bei 80—85° 6-Chlor-3-nitro-carbazol (AGFA, D. R. P. 295817; *C.* 1917 I, 295; *Frdl.* 13, 249). Gibt mit p-Nitroso-phenol in kalter konzentrierter Schwefelsäure ein dunkelblaues Indophenol, das bei der Reduktion 6-Chlor-3-[4-oxy-anilino]-carbazol (Syst. No. 3398) liefert (CASSELLA & Co., D. R. P. 235836; *C.* 1911 II, 241; *Frdl.* 10, 259). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und 90%iger Schwefelsäure einen rötlichgelben Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 275670; *C.* 1914 II, 100; *Frdl.* 12, 466).



3.6-Dichlor-carbazol $C_{12}H_7NCl_2$, s. nebenstehende Formel (*S.* 438). Liefert mit 1 Mol konz. Salpetersäure in Eisessig oder Nitrobenzol 3.6-Dichlor-1(?)-nitro-carbazol (LIST, D. R. P. 275833; *C.* 1914 II, 182; *Frdl.* 11, 1194; Höchster Farb., D. R. P. 294016; *C.* 1916 II, 619; *Frdl.* 12, 909), mit 2 Mol konz. Salpetersäure in heißem Eisessig 3.6-Dichlor-1.8(?)-dinitro-carbazol (L.). Gibt mit Phthalsäureanhydrid in 80%iger Schwefelsäure bei 160° ein verküppbares Kondensationsprodukt (orangerote Nadeln aus Trichlorbenzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe) (BASF, D. R. P. 275670; *C.* 1914 II, 100; *Frdl.* 12, 466).

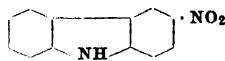


3.6-Dibrom-carbazol $C_{12}H_7NBr_2$, s. nebenstehende Formel (*S.* 439). *B.* Aus Carbazol und 4 Atomen Brom in Eisessig + Acetanhydrid (LIST, D. R. P. 275833; *C.* 1914 II, 182; *Frdl.* 11, 1194; vgl. LINDEMANN, MÜHLHAUS, *B.* 58 [1925], 2372; McLINTOCK, TUCKER, *Soc.* 1927, 1216). — Liefert in Eisessig mit 1 Mol konz. Salpetersäure 3.6-Dibrom-1(?)-nitro-carbazol, mit 2 Mol konz. Salpetersäure in der Wärme 3.6-Dibrom-1.8(?)-dinitro-carbazol (LIST).



3-Nitro-carbazol $C_{12}H_9O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (S. 440).

B. Durch Erwärmen von Carbazol mit 2 Mol 10%iger Salpetersäure auf 80—90° (AGFA, D. R. P. 295817; *C.* 1917 I, 295; *Frdl.* 13, 249). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf Carbazol in Nitrobenzol bei 10—20° (Höchstes Farbw., D. R. P. 294016; *C.* 1916 II, 619; *Frdl.* 12, 909). Neben Carbazol beim Kochen von N-Nitroso-carbazol mit Xylol (WIELAND, LECHER, A. 392, 168). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). F: 210° (W., L.), 206° (H. F.). — Gibt mit Chlorsulfonsäure oder konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure in Nitrobenzol 6-Nitro-carbazol-sulfonsäure-(3)(?) (H. F., D. R. P. 291023; *C.* 1916 I, 777; *Frdl.* 12, 148). — Löst sich in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe (W., L.).



9-Methyl-3-nitro-carbazol $C_{13}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{12}H_7N \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-carbazol durch Behandeln der Lösung in Benzol mit Natriumnitrit-Lösung und Salzsäure bei Siedetemperatur (Höchstes Farbw., D. R. P. 259504; *C.* 1913 I, 1742; *Frdl.* 11, 172) oder durch Behandeln der Lösung in Nitrobenzol mit konz. Salpetersäure bei 10—20° (H. F., D. R. P. 294016; *C.* 1916 II, 619; *Frdl.* 12, 909). — F: 173° (LINDEMANN, B. 57 [1924], 557).

9-Äthyl-3-nitro-carbazol $C_{14}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{13}H_9N \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von N-Äthyl-carbazol in Benzol mit Natriumnitrit-Lösung und Salzsäure bei Siedetemperatur (Höchstes Farbw., D. R. P. 259504; *C.* 1913 I, 1742; *Frdl.* 11, 172) oder mit 43%iger Salpetersäure bei 10—20° (H. F., D. R. P. 294016; *C.* 1916 II, 619; *Frdl.* 12, 909). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 128° (H. F., D. R. P. 259504; LINDEMANN, B. 57 [1924], 558).

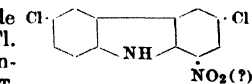
9-Phenyl-3-nitro-carbazol $C_{15}H_{12}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{12}H_7N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von N-Phenyl-carbazol in Nitrobenzol mit konz. Salpetersäure bei 10—20° (Höchstes Farbw., D. R. P. 294016; *C.* 1916 II, 619; *Frdl.* 12, 909). — Hellgelbe Krystalle (aus Xylol). F: 130—132°.

9-Propionyl-3-nitro-carbazol $C_{15}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{12}H_7N \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Propionyl-carbazol und Salpetersäure (D: 1,46) in Eisessig (ODDO, G. 44 I, 486). — Nadeln (aus Toluol). F: 233°. Löslich in Benzol und Ligroin, schwer in Alkohol, sehr schwer löslich in Petroläther.

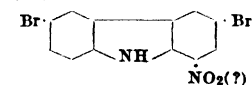
6-Chlor-3-nitro-carbazol $C_{12}H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel (S. 440). *B.* Durch Erwärmen von 3-Chlor-carbazol mit ca. 10%iger Salpetersäure auf 80—85° (AGFA, D. R. P. 295817; *C.* 1917 I, 295; *Frdl.* 13, 249).



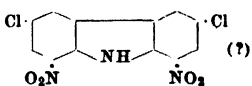
3,6-Dichlor-1(?) -nitro-carbazol $C_{12}H_6O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 1,7 Tln. Sulfurylchlorid auf 1 Tl. Carbazol in Eisessig oder Nitrobenzol und Behandlung des entstandenen 3,6-Dichlor-carbazols mit 1 Mol konz. Salpetersäure (LIST, D. R. P. 275833; *C.* 1914 II, 182; *Frdl.* 11, 1194; Höchster Farbw., D. R. P. 294016; *C.* 1916 II, 619; *Frdl.* 12, 909). — Krystalle (aus Xylol). F: 220—225° (L.), 219—222° (H. F.).



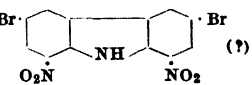
3,6-Dibrom-1(?) -nitro-carbazol $C_{12}H_6O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Bromierung von Carbazol mit 2 Mol Brom in Eisessig + Acetanhydrid und Behandlung des entstandenen 3,6-Dibrom-carbazols mit konz. Salpetersäure (LIST, D. R. P. 275833; *C.* 1914 II, 182; *Frdl.* 11, 1194). — Krystalle (aus Pyridin). Schmilzt oberhalb 290°.



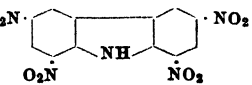
3,6-Dichlor-1,8(?) -dinitro-carbazol $C_{12}H_5O_4N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung von Carbazol mit 1,7 Tln. Sulfurylchlorid in Eisessig + Acetanhydrid und Nitrierung des entstandenen 3,6-Dichlor-carbazols mit Salpetersäure (D: 1,54) bei 110—115° (LIST, D. R. P. 275833; *C.* 1914 II, 182; *Frdl.* 11, 1194). — Krystalle (aus Xylol). F: 258—260°.



3,6-Dibrom-1,8(?) -dinitro-carbazol $C_{12}H_5O_4N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung von Carbazol mit 2 Mol Brom in Eisessig + Acetanhydrid und Nitrierung des entstandenen 3,6-Dibrom-carbazols mit 2 Mol konz. Salpetersäure (LIST, D. R. P. 275833; *C.* 1914 II, 182; *Frdl.* 11, 1194). — Krystalle (aus Pyridin). Schmilzt oberhalb 290°.



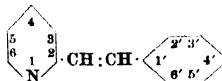
1,3,6,8-Tetranitro-carbazol $C_{12}H_5O_8N_5$, s. nebenstehende Formel (S. 441). *B.* Durch Erhitzen von 3,5,3',5'-Tetranitro-2,2'-dimethoxy-diphenyl mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 140° bis 150° (BORSCHKE, SCHOLTEN, B. 50, 608). Durch Erwärmen von Carbazol mit 6 Tln. Schwefelsäure (D: 1,84) bis zur völligen Löslichkeit in Wasser und Alkalien, Abkühlen des Reaktionsgemisches und Zufügen von konz. Salpetersäure und Kaliumnitrat oder Natriumnitrat (CASSELLA & Co., D. R. P. 268173; *C.* 1914 I, 201;



Frdl. 11, 174). — Rotbraune Prismen (aus Eisessig) (B., SCH.); hellgelbe Tafeln mit Krystall-Lösungsmittel (aus Nitrobenzol) (C. & Co.). F: 285° (B., SCH.). — Löst sich in alkoh. Alkalilaugen beim Erwärmen mit gelber Farbe (B., SCH.).

2. Stammkerne C₁₃H₁₁N.

1. **2-Styryl-pyridin, α -Phenyl- β -[α -pyridyl]-äthylen, α -Stilbazol** C₁₃H₁₁N, s. nebenstehende Formel (S. 441). B. Zur Bildung aus α -Picolin und Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid vgl. HARRIES, LÉNÁRT, *A.* 410, 95. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 91° (H., L.). Kp₁₄: 194° (H., L.). — Liefert beim Behandeln mit Ozon in Tetra-chlorkohlenstoff ein festes Oxid, das durch verd. Salzsäure in Benzaldehyd, α -Pyridinaldehyd, Benzoesäure und Picolinsäure gespalten wird (H., L.; vgl. L., *B.* 47, 808); beim Ozonisieren in konz. Salzsäure entsteht außerdem α (oder β)-Chlor- α -phenyl- β -[α -pyridyl]-äthan (S. 158) (H., L.).



2. **9.10-Dihydro-acridin, Acridan, „Carbazin“** C₁₃H₁₁N = C₆H₄ $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \right\rangle$ C₆H₄ (S. 443). B. Beim Erwärmen von Acridin mit Na₂S₂O₃ in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLL, *M.* 39, 238). — Lösungswärme in Benzol: TSCHELINZEW, TRONOW, *Ж.* 46, 1887; *C.* 1915 II, 540. — Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit 78%iger Schwefelsäure auf 100° Acridin (BOES, *C.* 1915 II, 711). Wärmetönung bei der Zersetzung von Dihydro-acridin-magnesiumjodid (aus Dihydroacridin und Propylmagnesiumjodid in Benzol) mit Wasser: TSCH., TR.

3. **1-Methyl-carbazol** C₁₃H₁₁N, s. nebenstehende Formel (S. 445). Überführung in einen Küpenfarbstoff durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und 85%iger Schwefelsäure auf 190—195°: BASF, D. R. P. 275670; *C.* 1914 II, 100; *Frdl.* 12, 467.



3. Stammkerne C₁₄H₁₃N.

1. **α , β -Diphenyl-äthylenimin** C₁₄H₁₃N = C₆H₅·HC $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \right\rangle$ CH·C₆H₅. B. Aus dem Hydrochlorid des α' -Chlor- α -amino-dibenzyls (Ergw. Bd. XI/XII, S. 550) durch Erhitzen mit überschüssigem wasserfreiem Hydrazin, durch Einw. der berechneten Menge Hydrazinhydrat in Alkohol oder durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] 92, 295). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 83°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Eindampfen mit verd. Salzsäure sowie bei Einw. von gasförmigem Chlorwasserstoff in Äther das Ausgangsmaterial zurück.

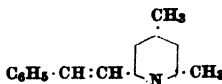
2. **9-Methyl-9.10-dihydro-acridin** C₁₄H₁₃N = C₆H₄ $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \right\rangle$ C₆H₄. B. Beim Kochen von 9-Methyl-acridin mit Natriumamalgam und Alkohol (SASTRY, *Soc.* 109, 272). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125—126°. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol C₁₄H₁₃N + C₆H₃O₃N₃. Schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118°.

9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin C₁₅H₁₅N = C₆H₄ $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \right\rangle$ C₆H₄ (S. 448). B. Aus 9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9) durch Erhitzen auf 160° oder längeres Kochen mit Wasser; entsteht daher auch als Hauptprodukt bei der Verseifung ihres Nitrils (9.10-Dimethyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin) mit alkoh. Kalilauge bei 160—170° (KAUFFMANN, ALBERTINI, *B.* 44, 2058). — F: 137°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

10-Acetyl-9-methyl-9.10-dihydro-acridin C₁₅H₁₅ON = C₆H₄ $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \right\rangle$ C₆H₄. B. Beim Erhitzen von 9-Methyl-9.10-dihydro-acridin mit Acetanhydrid (SASTRY, *Soc.* 109, 272). — Krystalle (aus Essigester). F: 162°.

4. Stammkerne C₁₅H₁₅N.

1. **2.4-Dimethyl-6-styryl-pyridin, α -Phenyl- β -[4.6-dimethyl-pyridyl]-äthylen, 4.6-Dimethyl- α -stilbazol** C₁₅H₁₅N, s. nebenstehende Formel (S. 450). B. Beim Kochen von 2.4.6-Trimethyl-pyridin mit Benzaldehyd (v. WALTHER, WEINHAGEN,

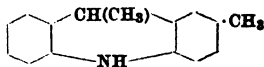


J. pr. [2] 96, 56). — Basisch riechendes Öl. Ist nicht unzersetzt destillierbar. Löslich in Äther. — $C_{15}H_{15}N + HCl + HgCl_2$. Grünliche Krystalle (aus Wasser). F: 226°. — $2C_{15}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbes Krystallpulver. F: 236—238°.

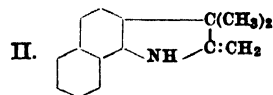
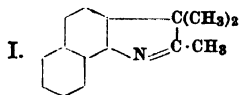
2. **2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{15}H_{15}N = C_6H_5 \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ NH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

1-Methyl-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{16}H_{17}N = C_6H_5 \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \\ N(CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$
(S. 450). *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 2-Phenyl-chinolin-jodmethylat mit Zinkstaub, Salzsäure und Natriumchlorid (HELLER, *B.* 47, 2899). — Schwach bläulich fluoreszierende Blättchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 102—103° (H.; MEISENHEIMER, STORTZ, BAUER, *B.* 58 [1925], 2321 Anm. 5). Leicht löslich in 23%iger Salzsäure (H.). — Die salzsaure Lösung gibt mit Natriumnitrit eine blutrote Färbung (H.).

3. **3.9-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{18}H_{18}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben 3.9-Dimethyl-acridin bei der Destillation von 3.9-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin über glühenden Zinkstaub im Wasserstoffstrom (BORSCHKE, *A.* 377, 96). — Blättchen (aus Alkohol). F: 165—166°.

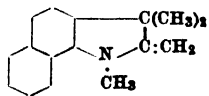


4. **2.3.3-Trimethyl-6.7-benzo-indolenin** („ α,β,β -Trimethyl- α -naphth-indolenin“) bzw. **3.3-Dimethyl-2-methylen-2.3-dihydro-6.7-benzo-indol**, **3.3-Dimethyl-2-methylen-6.7-benzo-indolin** $C_{18}H_{18}N$, Formel I bzw. II. *B.* Man setzt Methylisopropylketon mit α -Naphthylhydrazin in Benzol um und behandelt das ent-

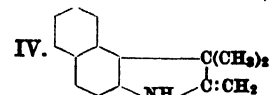
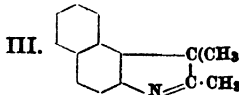


standene α -Naphthylhydrazon mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure zuerst bei Zimmertemperatur, zum Schluß auf dem Wasserbad (ZANGERLE, *M.* 31, 124). — Krystalle (aus Petroläther). F: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Säuren. — Wird an der Luft blauviolett. Liefert beim Kochen mit Methyljodid und Alkohol 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-6.7-benzo-indolin (s. u.). — $2C_{18}H_{18}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. — Pikrat $C_{18}H_{18}N + C_6H_5O_7N_3$. Dunkelgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 149—150°.

1.3.3-Trimethyl-2-methylen-6.7-benzo-indolin („ N,β,β -Trimethyl- α -methylen- α -naphthindolin“) $C_{18}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.3.3-Trimethyl-6.7-benzo-indolenin mit Methyljodid in wenig Alkohol (ZANGERLE, *M.* 31, 126). — Dunkelblaues Öl. — $C_{18}H_{17}N + HI$. Krystalle (aus Alkohol). F: 229°. — Pikrat. Hellgelbe Krystalle. F: 177°.

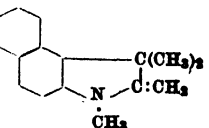


5. **2.3.3-Trimethyl-4.5-benzo-indolenin** („ α,β,β -Trimethyl- β -naphth-indolenin“) bzw. **3.3-Dimethyl-2-methylen-2.3-dihydro-4.5-benzo-indol**, **3.3-Dimethyl-2-methylen-4.5-benzo-indolin** $C_{18}H_{18}N$, Formel III bzw. IV (S. 453). *B.* Man setzt Methylisopropylketon mit β -Naphthylhydrazin in Benzol um und behandelt das ent-



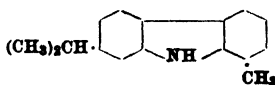
standene β -Naphthylhydrazon mit wasserfreier Oxalsäure in alkoh. Lösung (ZANGERLE, *M.* 31, 128). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 115°. — Gibt beim Behandeln mit Methyljodid 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-4.5-benzo-indolin (s. u.). Liefert mit Acetanhydrid ein Acetyl-derivat vom Schmelzpunkt 109°, mit Benzoylchlorid und Kalilauge ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 114°, mit salpetriger Säure ein Nitrosamin vom Schmelzpunkt 175° bis 176°¹⁾. — $C_{18}H_{18}N + HI$. Nadeln (aus Wasser). F: 224—225°. — $2C_{18}H_{18}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbes Pulver. — Pikrat. Krystalle. F: 224—226°.

1.3.3-Trimethyl-2-methylen-4.5-benzo-indolin („ N,β,β -Trimethyl- α -methylen- β -naphthindolin“) $C_{18}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.3.3-Trimethyl-4.5-benzo-indolenin mit Methyljodid (ZANGERLE, *M.* 31, 131). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 119—120°. — Wird an der Luft blau. — $C_{18}H_{17}N + HI$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 233°.



¹⁾ Vgl. dazu PLANCHER, COLACICCHI, BARBIERI, *G.* 55 [1925], 56.

5. 1-Methyl-7-isopropyl-carbazol $C_{16}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2,2'-Diamino-3-methyl-4'-isopropyl-diphenyl (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 84) durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Eintragen der Diazoniumsalz-Lösung in alkal. Zinnchlorür-Lösung (Lux, *M.* 31, 947). — Schuppen (aus Petroläther). *F.*: 124° (korr.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine blaue bis grüne Färbung. — Pikrat. Rote Krystalle (aus Methanol oder Benzol). *F.*: 166—167° (korr.).



6. Stammkerne $C_{17}H_{19}N$.

1. α,α' -Diphenyl-pentamethylenimin, 2,6-Diphenyl-piperidin, α,α' -Diphenyl-piperidin $C_{17}H_{19}N$ = $\begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

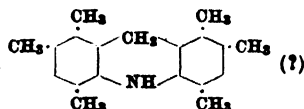
1-Äthyl-2,6-diphenyl-piperidin $C_{19}H_{23}N$ = $\begin{matrix} H_3C - CH_2 - CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot N(C_2H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2,6-Diphenyl-piperidin mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd im Rohr auf 100° (SCHOLTZ, *B.* 44, 488). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 83°.

1-Äthyl-1-benzyl-2,6-diphenyl-piperidiniumhydroxyd $C_{20}H_{21}ON$ = $\begin{matrix} H_2C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \end{matrix} > N(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH \end{matrix}$. — Jodid $C_{20}H_{20}N \cdot I$. *B.* Beim Behandeln von 1-Äthyl-2,6-diphenyl-piperidin mit Benzyljodid (SCHOLTZ, *B.* 44, 488). Nadeln (aus Wasser oder aus Chloroform + Äther). *F.*: 261°.

2. $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -Tetramethyl-9,10-dihydro-acridin $C_{17}H_{19}N$ = $C_{15}H_{17}N(CH_3)_4$. *B.* Beim Kochen des bei 260° schmelzenden $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -Tetramethyl-acridins (S. 175) mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* 47, 1569). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 279—281°. Löslich in Alkohol. Unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure. — Liefert beim Kochen mit Silbernitrat in Alkohol das Ausgangsmaterial zurück.

7. 1,2,4,5,7,8-Hexamethyl-9,10-dihydro-acridin(?)

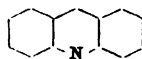
$C_{19}H_{25}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1,2,4,5,7,8-Hexamethyl-acridin (?) (S. 175) mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* 47, 1575). — Blättchen. *F.*: 201°.



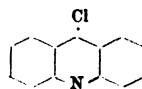
K. Stammkerne $C_nH_{2n-17}N$.

1. Stammkerne $C_{13}H_9N$.

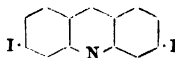
1. 2,3;5,6-Dibenzo-pyridin, Acridin $C_{13}H_9N$, s. nebenstehende Formel (S. 459). *B.* Beim Überleiten des Dampfes von Benzylanilin über einen rotglühenden Platindraht (MEYER, HOFMANN, *M.* 37, 698). Beim Erhitzen von *o*-Amino-benzaldehyd mit Jodbenzol und wasserfreiem Natriumcarbonat bei Gegenwart von Kupferpulver in Nitrobenzol auf 220° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MAYER, STEIN, *B.* 50, 1313). Beim Erhitzen von 9,10-Dihydro-acridin mit 78%iger Schwefelsäure auf 100° (BOES, *C.* 1915 II, 711). — Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 9, 84. Die Leitfähigkeit des Hydrochlorids in festem Zustand nimmt beim Belichten zu (VOLMER, *Z. El. Ch.* 21, 115). Thermische Analyse des Systems mit *p*-Nitroso-dimethylanilin (Bildung einer unbeständigen Additionsverbindung vom Schmelzpunkt 52°): KREMAN, WLK, *M.* 40, 65, 78. — Acridin liefert beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ in wäbrig-alkoholischer Natronlauge 9,10-Dihydro-acridin (SCHOLL, *M.* 39, 238). Addition von Benzolsulfochlorid in wasserfreiem Äther: SCHWARTZ, DEHN, *Am. Soc.* 39, 2452. — Wirkung auf Trypanosomen: LAVERAN, ROUDSKY, *C. r.* 153, 916. — $C_{13}H_9N + HClO_4$. Pleochroitische (gelb bis grüngelb) Prismen (aus Eisessig) oder grüngelbe Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff) (HOFMANN, METZLER, HÖBOLD, *B.* 43, 1083). — Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol $C_{13}H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 115° (korr.) (SUBBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 796). — Verbindung mit Acetylchlorid $C_{13}H_9N + C_2H_3OCl$. *B.* Aus Acridin und Acetylchlorid in Äther (DEHN, *Am. Soc.* 34, 1409). Gelbliche Tafeln und Nadeln. *F.*: 236°.



9-Chlor-acridin $C_{13}H_9NCl$, s. nebenstehende Formel (S. 462). *B.* Beim Erhitzen der durch Reduktion von N-Oxy-acridon erhaltenen Verbindung $C_{13}H_9ON$ (s. bei N-Oxy-acridon, Syst. No. 3187) mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 120–130° (KLIEGL, FEHRLE, *B.* 47, 1636). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 120°.

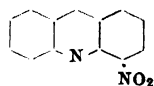


3,6-Dijod-acridin $C_{13}H_7NI_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Diazotieren von 3,6-Diamino-acridin mit überschüssigem Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure und Behandeln der Reaktions-Lösung mit Kaliumjodid (GRANDMOUGIN, SMIROUS, *B.* 46, 3433). — Dunkelbraune Krystalle (aus Nitrobenzol). *F.*: 270° (Zers.). Unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren mit gelber Farbe.

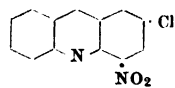


Hydroxymethylat $C_{13}H_{11}ONI_2 = C_{13}H_7I_2N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{10}I_2N \cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 3,6-Dijod-acridin in heißem Nitrobenzol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Kaliumjodid (GRANDMOUGIN, SMIROUS, *B.* 46, 3433). Orange-gelber kristallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

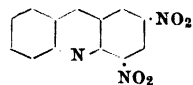
4-Nitro-acridin $C_{13}H_9O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (S. 463). *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-anilin mit 2-Chlor-benzaldehyd in Nitrobenzol bei Gegenwart von Natriumcarbonat und etwas Kupferpulver und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MAYER, STEIN, *B.* 50, 1312). — Blättchen (aus Methanol). *F.*: 167°. Reizt zum Niesen.



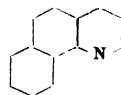
2-Chlor-4-nitro-acridin $C_{13}H_8O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-2-nitro-anilin mit 2-Chlor-benzaldehyd in Naphthalin bei Gegenwart von Natriumcarbonat und etwas Kupferpulver auf 210–220° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MAYER, LEVIS, *B.* 52, 1648). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 219–221°.



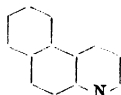
2,4-Dinitro-acridin $C_{13}H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[2,4-Dinitro-anilino]-benzaldehyd mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MAYER, STEIN, *B.* 50, 1314). — Braune Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 274°.



2. 7,8-Benzo-chinolin („ α -Naphthochinolin“) $C_{13}H_9N$, s. nebenstehende Formel (S. 463). Bei –75° addiert die freie Base 5 Mol, das saure Sulfat unter Entfärbung 3 Mol Chlorwasserstoff (v. KORCZYŃSKI, *B.* 43, 1824). — Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol $C_{13}H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 133,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 795).



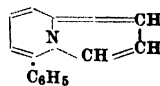
3. 5,6-Benzo-chinolin („ β -Naphthochinolin“) $C_{13}H_9N$, s. nebenstehende Formel (S. 464). Liefert beim Behandeln mit Bromcyan und Blausäure in Benzol eine Verbindung $C_{15}H_9N_3$ (s. u.) (MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* 47, 763). — Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol $C_{13}H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Rötlichgelbe Nadeln. *F.*: 112° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 795).



Verbindung $C_{15}H_9N_3$ („ β -Naphthochinolinindicyanid“). *B.* Beim Behandeln von β -Naphthochinolin mit Bromcyan und Blausäure in Benzol bei Zimmertemperatur (MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* 47, 763). — Säulen (aus Methanol). *F.*: 150–151°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in Petroläther, Äther und Wasser. — Nimmt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 1 Mol Wasserstoff auf. Liefert beim Kochen mit Eisessig β -Naphthochinolin. Geht bei Einw. von methylalkoholischem Ammoniak in eine isomere Verbindung $C_{15}H_9N_3$ über [Nadeln; *F.*: 210°; löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser; nimmt beim Hydrieren 2 Mol Wasserstoff auf].

2. Stammkerne $C_{14}H_{11}N$.

1. 7-Phenyl-pyrrocolin, 7-Phenyl-indolizin („Phenyl-pyrindol“) $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von „Phenylpicolid“ (7-Phenyl-1,3-diacetyl-pyrrocolin, Syst. No. 3226) mit 25%iger Salzsäure (SCHOLTZ, *Ar.* 251, 680). — Schwach riechende Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 123–124°. Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Eisessig und Pyridin. Löslich in Säuren.

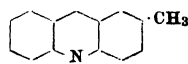


2. 2-Phenyl-indol, α -Phenyl-indol $C_{14}H_{11}N = C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{CH}=\text{CH}) \cdot \text{C} \cdot C_6H_5$ (S. 467). *B.* Beim Erhitzen von Acetophenon-anil mit Phenylhydrazin-Zinkchlorid (REDELLEN, *A.* 388, 197). Entsteht aus Acetophenon-phenylhydrazon beim Erhitzen für sich oder besser

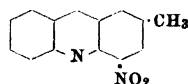
mit Natriumäthylat-Lösung (WOLFF, A. 394, 107). Beim Erhitzen von Benz-o-toluidid mit Natriumäthylat in einer Wasserstoff-Atmosphäre auf 360—380° (MADELUNG, B. 45, 1131; D. R. P. 262327; C. 1913 II, 553; *Frdl.* 11, 278). — F: 186° (W.), 187° (M., B. 45, 1131). — Verbindung mit 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol $C_{14}H_{11}N + C_6H_2O_6N_3Cl$. Carminrote Nadeln. F: 119° (CIUSA, VECCHIOTTI, R. A. L. [5] 21 II, 166; G. 43 II, 96). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $2C_{14}H_{11}N + 3C_7H_5O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 97° (C., V., R. A. L. [5] 21 II, 165; G. 43 II, 96).

1-Äthyl-2-phenyl-indol $C_{16}H_{15}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH \\ N(C_2H_5) \end{smallmatrix} \diagdown C \cdot C_6H_5$ (S. 468). Überführung in Farbstoffe: Höchster Farb., D. R. P. 290065, 295495; C. 1916 I, 351; 1917 I, 150; *Frdl.* 12, 211; 13, 339.

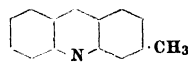
3. 2-Methyl-acridin $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 470). B. Bei der Destillation von 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin über erhitztes Bleioxyd (BORSCHKE, A. 377, 119). — F: 132°.



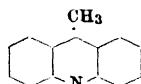
4-Nitro-2-methyl-acridin $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-benzaldehyd mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MAYER, STEIN, B. 50, 1317). Beim Kochen von 2-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-benzaldoxim mit konz. Salzsäure (M., St.). — Braune Nadeln (aus Methanol). F: 201—202°.



4. 3-Methyl-acridin $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Destillation beider Formen des 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridins (S. 160) über erhitztes Bleioxyd (BORSCHKE, A. 377, 118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125—126°. — Dichromat. Rote Nadelchen (aus Wasser).



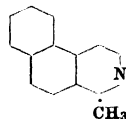
5. 9-Methyl-acridin $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 470). F: 114° (SASTRY, Soc. 109, 272). — Liefert beim Kochen mit Natriumamalgam und Alkohol 9-Methyl-9.10-dihydro-acridin (SA.). Die Kondensation mit p-Nitroso-dimethylanilin führt zu dem 4-Dimethylamino-anil des Acridin-aldehyds-(9) (PORAI-KOSCHITZ, AUSCHKAP, AMSLER, ZK. 43, 521; C. 1911 II, 289; KAUFMANN, D. R. P. 243078; C. 1912 I, 619; *Frdl.* 10, 285; KAUF., VALLETTE, B. 45, 1739); KAUF., V. erhielten daneben zwei Verbindungen $C_{22}H_{21}ON_3$, vom Schmelzpunkt 210—211° bzw. 234°. Bei der Kondensation mit p-Nitroso-diäthylanilin wurden das 4-Diäthylamino-anil des Acridin-aldehyds-(9) und eine Verbindung $C_{24}H_{25}ON_3$ erhalten [orangerote Nadeln; F: 210°; löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser; liefert mit Säuren Acridin-aldehyd-(9)] (P.-K., AU., AM.). — $C_{14}H_{11}N + 3HgCl_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 258° (KAUF., ALBERTINI, B. 44, 2055). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{11}N + C_6H_2O_6N_3$. Grünlichgelbe Nadeln. F: 120—120,5° (STUDENOVICH, Soc. 109, 1347). — Pikrat $C_{14}H_{11}N + C_6H_2O_6N_3$. Grünlichgelbe Nadeln mit $1C_6H_5 \cdot OH$ (aus Alkohol). F: 213—214° (KAUF., ALB.). Verliert den Kristallalkohol allmählich über konz. Schwefelsäure. — Tartrat $C_{14}H_{11}N + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Grünliche Nadeln (aus Wasser). F: 153—154° (Zers.) (KAUF., ALB.).



9-Methyl-acridin-hydroxymethylat, 9.10-Dimethyl-acridiniumhydroxyd $C_{15}H_{15}ON = CH_2 \cdot C_{13}H_{12}N(CH_3) \cdot OH$ (S. 471). B. Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von 9-Methyl-acridin mit Dimethylsulfat auf 80° und Behandeln des Reaktionsprodukts in wäßr. Lösung mit Natriumchlorid (KAUFMANN, ALBERTINI, B. 44, 2055). — Das Chlorid gibt mit Kaliumcyanid in wäßr. Lösung 9.10-Dimethyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle. F: 252—255°.

S. 471, Z. 21 v. o. statt „ $C_{30}H_{28}ON_4$ “ lies „ $C_{30}H_{28}ON_2$ “.

6. 1-Methyl-5.6-benzo-isochinolin $C_{14}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Acetaminomethyl- α -naphthyl-carbinol mit Phosphorpentoxyd in Xylol (PICTET, MANEVITCH, C. 1913 I, 1032). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95—96°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Wasser.



3. Stammkerne $C_{15}H_{13}N$.

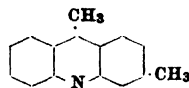
1. 2-Phenyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{15}H_{13}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH:CH \\ NH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix} \diagdown$

1-Methyl-3-brom-2-phenyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{16}H_{14}NBr = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH=CBR \\ N(CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix} \diagdown$. B. Aus 3-Brom-chinolin-jodmethylat und Phenylmagnesium-

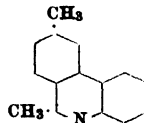
bromid in Äther (FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] 98, 253). — Bräunliches Öl. Kp_{75} : 270°. Sehr schwach basisch. — Pikrat. Blättchen (aus Eisessig). F: 185°. Unlöslich in Alkohol.

2. **3,9-Dimethyl-acridin** $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.*

Neben geringen Mengen 3,9-Dimethyl-9,10-dihydro-acridin bei der Destillation von 3,9-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-acridin über glühenden Zinkstaub (BORSCH, *A.* 377, 95). Entsteht bei der Zinkstaub-Destillation von 6-Oxy-3,9-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-acridin (*B.*, *A.* 377, 99). — Nadeln (aus Ligroin). F: 121—122°. Fluoresciert gelbgrün. — Pikrat. F: ca. 225°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.



3. **6,9-Dimethyl-phenanthridin** $C_{15}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6,9-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-phenanthridin bei der Zinkstaub-Destillation (BORSCH, *A.* 377, 98). — Gelbliches Öl. Löslich in verd. Schwefelsäure. — Dichromat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Pikrat. F: 214°.



4. Stammkerne $C_{16}H_{15}N$.

1. **2-Benzyl-1,2-dihydro-chinolin** $C_{16}H_{15}N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6H_5 \end{matrix}$

1-Methyl-2-benzyl-1,2-dihydro-chinolin $C_{17}H_{17}N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH=CH} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6H_5 \end{matrix}$

B. In geringer Menge aus Chinolin-jodmethylat und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (FREUND, KESSLER, *J. pr.* [2] 98, 253). — Gelbliches Öl. Siedet unter 13—20 mm Druck zwischen 125° und 155°.

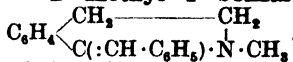
2. **1-Benzyl-3,4-dihydro-isochinolin** $C_{16}H_{15}N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{C(CH}_2 \cdot \text{C}_6H_5\text{)} \cdot \text{N} \end{matrix}$

(*S.* 477). *B.* Beim Erhitzen von Phenacetyl- β -phenäthylamin mit Phosphorpentachlorid in Benzol, Toluol oder Xylol (DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* 395, 300, 305). — Kp_{35} : 130—140°. — Pikrat $C_{16}H_{15}N + C_6H_5O_7N_3$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 182° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, sehr schwer in kaltem Benzol.

Hydroxymethylat, 2-Methyl-1-benzyl-3,4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6H_4N(\text{CH}_3) \cdot \text{OH}$. *B.* Das Jodid erhält man beim Behandeln von 1-Benzyl-3,4-dihydro-isochinolin mit Methyljodid sowie bei Einw. von Kaliumjodid auf 2-Methyl-1-benzal-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (s. u.) in verd. Schwefelsäure (HAMILTON, ROBINSON, *Soc.* 109, 1035). Das Sulfat entsteht beim Umsetzen von 1-Benzyl-3,4-dihydro-isochinolin mit Dimethylsulfat in Benzol (DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, *A.* 395, 307; *HA.*, *R.*). — Das Sulfat liefert bei Einw. von Kalilauge 2-Methyl-1-benzal-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (s. u.) (*HA.*, *R.*; vgl. a. D., K., H., B.). — Jodid. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 196—198° (Zers.) (*HA.*, *R.*). — $C_{17}H_{19}N \cdot \text{Cl} + \text{AuCl}_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 135—137° (*HA.*, *R.*). Schwer löslich in Wasser. — $2C_{17}H_{19}N \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$. Orangegelbe Prismen (aus konz. Ameisensäure). F: 215—216° (Zers.) (*HA.*, *R.*). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

3. **1-Benzal-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin** $C_{16}H_{15}N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{C(CH} \cdot \text{C}_6H_5\text{)} \cdot \text{NH} \end{matrix}$

2-Methyl-1-benzal-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin $C_{17}H_{17}N =$

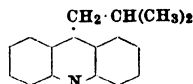


B. Beim Kochen von Phenylessigsäure-[methyl- β -phenäthylamid] mit Phosphorpentoxyd in Xylol (HAMILTON, ROBINSON, *Soc.* 109, 1035). Beim Behandeln von 2-Methyl-1-benzyl-3,4-dihydro-isochinoliniumsulfat mit Kalilauge (*HA.*, *R.*). — Goldgelber Sirup. Kp_{21} : 213°. — Gibt bei Einw. von Säuren 2-Methyl-1-benzyl-3,4-dihydro-isochinoliniumsalze.

4. **xxx-Trimethyl-acridin** $C_{16}H_{15}N = (\text{CH}_3)_3C_{13}H_8N$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem m-Toluidin mit Methanol unter Druck auf 250—260° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* 47, 1570). — Gelbliche Stäbchen (aus Alkohol). F: 203—206°. — $2C_{16}H_{15}N + H_2Cr_2O_7$.

5. Stammkerne $C_{17}H_{17}N$.

1. *9-Isobutyl-acridin* $C_{17}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel (S. 479). — $C_{17}H_{17}N + H_2CrO_4$ (S. 480) war vermutlich das Dichromat $2C_{17}H_{17}N + H_2Cr_2O_7$ (LIEBERMANN, KARDOS, B. 47, 1569 Anm. 1).



2. *x.x.x.x-Tetramethyl-acridin vom Schmelzpunkt 260°* $C_{17}H_{17}N = (CH_3)_4C_{13}H_5N$. B. In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem m-Toluidin mit Methanol unter Druck auf 250–260° (LIEBERMANN, KARDOS, B. 47, 1568). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol), farblose Blättchen (aus Alkohol). Zwei verschiedene Präparate schmolzen bei 252–257° bzw. 260°. Schwer löslich in Alkohol. — $2C_{17}H_{17}N + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Krystalle. — $2C_{17}H_{17}N + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich.

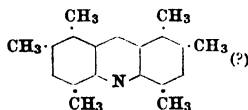
Hydroxymethylat $C_{18}H_{21}ON = (CH_3)_4C_{13}H_5N(CH_2) \cdot OH$. — Jodid $C_{18}H_{20}N \cdot I$. B. Beim Erhitzen des bei 260° schmelzenden x.x.x.x-Tetramethyl-acridins (s. o.) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (L., K., B. 47, 1569). Grünlichgelbe Nadeln. Wird beim Trocknen orange.

3. *x.x.x.x-Tetramethyl-acridin vom Schmelzpunkt 93–99°* $C_{17}H_{17}N = (CH_3)_4C_{13}H_5N$. B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem asymm. m-Xylidin mit Methanol unter Druck auf 250–260° (LIEBERMANN, KARDOS, B. 47, 1571). — Krystalle. F: 93–99°. — $2C_{17}H_{17}N + H_2S_2O_8$. Hellgelbe Krystalle. — $2C_{17}H_{17}N + H_2Cr_2O_7$.

4. *x.x.x.x-Tetramethyl-acridin vom Schmelzpunkt 172–175°* $C_{17}H_{17}N = (CH_3)_4C_{13}H_5N$. B. Neben einer isomeren Verbindung (?) und anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem symm. m-Xylidin mit Methanol unter Druck auf 250–260° (LIEBERMANN, KARDOS, B. 46, 208; vgl. B. 47, 1573). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 172–175°.

6. Stammkerne $C_{19}H_{21}N$.

1. *1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-acridin (?)* $C_{19}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel (vgl. S. 480). B. In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem Pseudocumidin mit Methanol unter Druck auf 252° (LIEBERMANN, KARDOS, B. 47, 1574). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 213–215°. Schwer löslich. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Salzsäure 1.2.4.5.7.8-Hexamethyl-9.10-dihydro-acridin (?) (S. 170). — $2C_{19}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Rot. Wird durch Wasser hydrolysiert.



2. *x.x.x.x.x-Hexamethyl-acridin vom Schmelzpunkt 120–123°* $C_{19}H_{21}N = (CH_3)_6C_{13}H_5N$. B. Neben einem bei 208–210° schmelzenden Isomeren (s. u.) und vielen anderen Produkten beim Erhitzen von salzsaurem asymm. m-Xylidin mit Methanol unter Druck auf 250–260° (LIEBERMANN, KARDOS, B. 47, 1571). — Fast farblose Nadeln. F: 120° bis 123°. — Hydrochlorid. Tiefgelb. Schwer löslich.

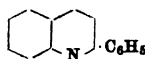
3. *x.x.x.x.x-Hexamethyl-acridin vom Schmelzpunkt 208–210°* $C_{19}H_{21}N = (CH_3)_6C_{13}H_5N$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Nadeln. F: 208–210° (LIEBERMANN, KARDOS, B. 47, 1571). Schwer löslich in Alkohol.

4. *x.x.x.x.x-Hexamethyl-acridin aus symm. m-Xylidin* $C_{19}H_{21}N = (CH_3)_6C_{13}H_5N$. B. Neben vielen anderen Produkten beim Erhitzen von symm. m-Xylidin mit 1 Mol Methanol unter Druck auf 250–260° (LIEBERMANN, KARDOS, B. 46, 210; 47, 1573). — Gelbe Krystalle. Präparate von fraglicher Einheitlichkeit aus verschiedenen Versuchen schmolzen bei 220–225° bzw. 200–210°. — $2C_{19}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Unlöslich in Wasser.

Hydroxymethylat $C_{20}H_{25}ON = (CH_3)_6C_{13}H_5N(CH_2) \cdot OH$. — Jodid $C_{20}H_{24}N \cdot I$. Orangefarbene Nadeln. Sehr schwer löslich. Wird beim Erhitzen dunkel (LIEBERMANN, KARDOS, B. 47, 1574).

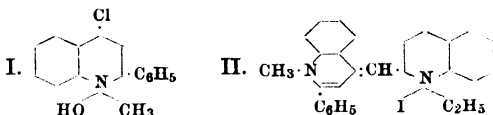
L. Stammkerne $C_nH_{2n-19}N$.1. Stammkerne $C_{15}H_{11}N$.

1. *2-Phenyl-chinolin, α-Phenyl-chinolin* $C_{15}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 481). Verhalten beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure: HELLER, B. 47, 2899. Gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad zwei 2-Phenyl-chinolin-disulfonsäuren-(x.x) (Syst. No. 3379) (MURMANN, M. 31, 1303).

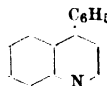


Hydroxymethylat $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4N(CH_3) \cdot OH$ (S. 482). B. Das Jodid entsteht durch Oxydation von 1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydro-chinolin mit warmer alkoholischer Jod-Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (KAUFMANN, PLÁ Y JANINI, B. 44, 2674). Das Chlorid und das Jodid liefern beim Behandeln mit Natronlauge oder Kalilauge die Pseudobase (wurde nicht rein dargestellt; amorph, leicht löslich in Benzol) (K., P.). — Die Pseudobase wird in alkal. Suspension durch Luft oder Kaliumferricyanid zu 2-Methylaminodibenzoylmethan (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 435) oxydiert (K., P.). Das Jodid liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub, Salzsäure und Natriumchlorid 1-Methyl-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin und andere Produkte (HELLER, B. 47, 2899). Beim Behandeln mit Anilin und Kalilauge liefert das Chlorid 2-Methylamino-chalkon-anil (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 402) (K., P.). — Chlorid $C_{16}H_{14}N \cdot Cl$. Fast farblose Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich von ca. 170° an, schmilzt zwischen 195° und 200° (K., P.). — Jodid $C_{16}H_{14}N \cdot I$. Orangerote Krystalle (aus Alkohol + Äther), hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 200° (K., P.). Die wäßr. Lösung ist farblos, die alkoh. Lösung ist gelb, die Lösung in Chloroform ist orangerot.

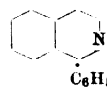
4-Chlor-2-phenyl-chinolin-hydroxymethylat $C_{16}H_{13}ONCl$, Formel I. — Jodid $C_{16}H_{13}ClN \cdot I$. B. Man erhitzt 4-Chlor-2-phenyl-chinolin mit Dimethylsulfat auf 140° und setzt das Reaktionsprodukt mit Kaliumjodid in Wasser um (KAUFMANN, VONDERWAHL, B. 45, 1417). Orange-gelb. F: 163—164°. Gibt mit Chinaldin-jodäthylat und 1 Mol alkoh. Kalilauge [1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-methyl-2-phenyl-chinolin-(4)]-methinyanin-jodid (Formel II; Syst. No. 3495).



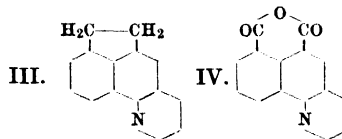
2. 4-Phenyl-chinolin, γ -Phenyl-chinolin $C_{15}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 483). Gibt mit Chinaldinsäurechlorid in Benzol auf dem Wasserbad die Verbindung $C_{25}H_{16}ON_2$ (s. bei Chinaldinsäurechlorid; Syst. No. 3257) (BESTHORN, B. 46, 2767).



3. 1-Phenyl-isochinolin $C_{15}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 484). B. Aus Benzaminomethyl-phenyl-carbinol beim Kochen mit Phosphor-pentaoxyd in Xylol (PICTET, GAMS, B. 43, 2388). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93°. Kp₇₃₀: 298° (korr.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 235° bis 236°. — $2C_{15}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 242° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164,5°.



4. [Acenaphtheno-5'.4':2.3-pyridin] $C_{15}H_{11}N$, Formel III. B. Beim Erhitzen von 5-Amino-acenaphthen mit Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 160° (ZINKE, RAITH, M. 40, 273). — Krystalle (aus Äther). F: 67° (unkorr.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. Die Lösung in verd. Essigsäure fluoresciert blau; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe. — Liefert beim Kochen mit Chromsäure und Essigsäure die Verbindung der Formel IV (Syst. No. 4298). — $C_{15}H_{11}N + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 305° (unkorr.). Löslich in Alkohol mit gelber Farbe; die Lösung zeigt, besonders nach Zusatz von Wasser, blaue Fluorescenz. — $C_{15}H_{11}N + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 238° (unkorr.).



Hydroxymethylat $C_{16}H_{15}ON = C_{15}H_{11}N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{14}N \cdot I$. B. Beim Kochen von [Acenaphtheno-5'.4':2.3-pyridin] mit Methyljodid in Methanol (Z., R., M. 40, 275). Gelbe Nadeln (aus Methanol). Schmilzt nicht bis 315°. Verwittert rasch an der Luft.

2. Stammkerne $C_{16}H_{13}N$.

1. 2,3-Diphenyl-pyrrol, α,β -Diphenyl-pyrrol $C_{16}H_{13}N = \begin{matrix} HC & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ HC & \cdot NH \cdot & C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

1,2,3-Triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{17}N = \begin{matrix} HC & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ HC & \cdot N(C_6H_5) \cdot & C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ B. Aus 5-Chlor-1,2,3-

triphenyl-pyrrol beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,22) und rotem Phosphor im Rohr auf 160° (ALMSTRÖM, A. 400, 146). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 176—177°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Ligroin. Verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne Zersetzung.

5-Chlor-1.2.3-triphenyl-pyrrol $C_{25}H_{16}NCl = \begin{array}{c} HC \text{---} C_6H_5 \\ | \\ ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Beim Kochen von 1.2.3-Triphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5) mit Phosphoroxychlorid (ALMSTRÖM, A. 400, 146). — Hellgraue Prismen oder Tafeln (aus Eisessig). F: 165—166°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin.

2. 2.4-Diphenyl-pyrrol, α,β' -Diphenyl-pyrrol $C_{16}H_{13}N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} CH \\ | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$.

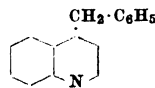
1.2.4-Triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{17}N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} CH \\ | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Aus 3-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol (WIDMAN, A. 400, 127) oder 5-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol (ALMSTRÖM, A. 400, 143) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,22) und rotem Phosphor im Rohr auf 150—160°. — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 151—152° (A.), 150—151° (W.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther und Ligroin (W.; A.). Unlöslich in siedender Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (W.). Die alkoh. Lösung fluoresciert im ultravioletten Licht blau (W.; A.). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure 1.3.5-Triphenyl-2(?)-acetyl-pyrrol (W.). — Die Lösung in alkoh. Salzsäure färbt einen Fichtenspan blaugrün (W.; A.).

3-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{16}NCl = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} CCl \\ | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Aus niedrigerschmelzendem 5-Chlor-3.4-oxido-2.4-diphenyl-tetrahydrofuran (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 623) durch Erhitzen mit Anilin (WIDMAN, A. 400, 123). Durch Erhitzen von 3-Oxy-1.2.4-triphenyl-pyrrol mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 170—190° (W., A. 400, 124). — Gelbliche Schuppen oder Tafeln (aus Eisessig). F: 146—147°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Im ultravioletten Licht zeigen die Lösungen blaue Fluorescenz. — Ist gegen salpetrige Säure, siedende alkalische Kaliumpermanganat-Lösung, siedende Natrium-äthylat-Lösung und gegen Natriumamalgam beständig. Wird durch siedende Salpetersäure (D: 1,2) unter Harzbildung zersetzt. Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,22) und rotem Phosphor im Rohr auf 160° 1.2.4-Triphenyl-pyrrol. Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 3.5-Dichlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol. Beim Kochen mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure entsteht 4-Chlor-1.3.5-triphenyl-2-acetyl-pyrrol.

5-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{16}NCl = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} CH \\ | \\ ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Aus 1.2.4-Triphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5) beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 110—120° oder beim Kochen mit Phosphoroxychlorid (ALMSTRÖM, A. 400, 142). — Strohgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 145—146°. Leicht löslich in Benzol und siedendem Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin. Die alkoh. Lösung fluoresciert im ultravioletten Licht blau. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,22) und rotem Phosphor im Rohr auf 150—160° 1.2.4-Triphenyl-pyrrol. Gibt mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bei 140° 3.5-Dichlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol. Beim Kochen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure entsteht 5-Chlor-1.2.4-triphenyl-3-acetyl-pyrrol.

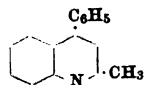
3.5-Dichlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{15}NCl_2 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} CCl \\ | \\ ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Aus 3-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol (WIDMAN, A. 400, 126) oder 5-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol (ALMSTRÖM, A. 400, 143) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid. — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 152—153°; leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Ligroin, schwer in Alkohol (W.; A.). Die alkoh. Lösung fluoresciert im ultravioletten Licht schwach bläulich (A.).

3. 4-Benzyl-chinolin, γ -Benzyl-chinolin $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von 4-Cyan-chinolin mit 2 Mol Benzylmagnesiumchlorid in Äther (RABE, PASTERNAK, B. 46, 1029). — Gelbliches Öl. Kp₁₀: 222—223° (unkorr.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt beim Erwärmen mit der dreifachen Menge 40%iger Formaldehyd-Lösung und Oxydieren des Reaktionsprodukts mit Chromschwefelsäure 4-Benzoyl-chinolin. — $2C_{16}H_{13}N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus verd. Schwefelsäure). Schmilzt lufttrocken bei 105—108°, wasserfrei bei 132—133°. — Pikrat. Gelbe Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 178°.

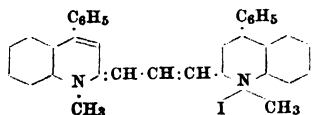


Hydroxymethylat $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4N(CH_2) \cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{16}N \cdot I$. Orangefarbene Blättchen. F: 226° (RABE, PASTERNAK, B. 46, 1029).

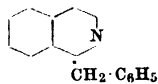
4. **2-Methyl-4-phenyl-chinolin, α -Methyl- γ -phenyl-chinolin, 4-Phenyl-chinaldin** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 488). B. Durch 4-tägiges Erhitzen von Acetanilid und Acetophenon in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 250—300° (SPALLINO, SALIMET, G. 42 I, 608). — Prismatische Krystalle (aus Äther). F: 98—99° (O. FISCHER, J. pr. [2] 98, 226; SP., S.). Leicht löslich in verd. Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther (SP., S.). — Liefert beim Erwärmen mit Chloral auf dem Wasserbad 2-[γ,γ,γ -Trichlor-propenyl]-4-phenyl-chinolin (SP., S.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 219° (Zers.) (SP., S.). — Sulfat. Nadeln. F: 235° (Zers.) (SP., S.). — Chloroplatinat. F: 235° (Zers.) (SP., S.). — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 206—207°; unlöslich in Äther (SP., S.).



Hydroxymethylat $C_{17}H_{17}ON = (CH_3)(C_6H_5)C_6H_4N(CH_3) \cdot OH$ (S. 488). — Jodid $C_{17}H_{16}N \cdot I$. F: 205° (O. FISCHER, J. pr. [2] 98, 226). Liefert beim Kochen mit 0,5 Mol methylalkoholischer Kalilauge unter Luftzutritt Bis-[1-methyl-4-phenyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninijodid (Diphenylpinacyanoljodid, s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3500) (F.; vgl. MILLS, HAMER, Soc. 117 [1920], 1551).

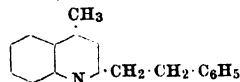


5. **1-Benzyl-isochinolin** $C_{16}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 489). B. Beim Kochen von Phenacetaminomethyl-phenyl-carbinol (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 242) mit Phosphorpentoxyd in Xylol (PICKET, GAMS, B. 48, 2387). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 56°. Kp: etwas oberhalb 300°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 175°. — $2C_{16}H_{13}N + 2HCl + PtCl_4$. Blaßrötliche Nadeln. F: 216°. — Pikrat. Citronengelbe Prismen. F: 182—183°.



3. **4-Methyl-2- β -phenäthyl-chinolin** $C_{18}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.

4-Methyl-2-[α,β -dibrom- β -phenyl-äthyl]-chinolin $C_{18}H_{15}NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4N \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. B. Aus 4-Methyl-2-styryl-chinolin und Brom in Schwefelkohlenstoff (SPALLINO, CUCCHIARONI, G. 42 I, 523). — Krystalle. F: 162°.

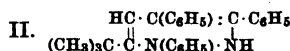
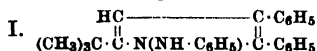


4-Methyl-2-[α,β -dibrom- β -(2-nitro-phenyl)-äthyl]-chinolin $C_{18}H_{14}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4N \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus 4-Methyl-2-[2-nitro-styryl]-chinolin und Brom (SPALLINO, CUCCHIARONI, G. 42 I, 524). — Die Angabe, daß die Verbindung bei 505° schmilzt, dürfte auf einem Druckfehler beruhen.

4. **2-tert.-Butyl-4.5-diphenyl-pyrrol** $C_{20}H_{21}N = \begin{matrix} HC & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ & \parallel & \parallel \\ (CH_3)_3C & \cdot C & \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Aus ω -Desyl-pinakolin und gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr bei 160—200° (BOON, Soc. 97, 1260). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98—99°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; löslich in Natronlauge und Salzsäure.

2-tert.-Butyl-1.4.5-triphenyl-pyrrol $C_{26}H_{25}N = \begin{matrix} HC & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ & \parallel & \parallel \\ (CH_3)_3C & \cdot C & \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Bei 8-stündigem Kochen von ω -Desyl-pinakolin und Anilin in Eisessig (BOON, Soc. 97, 1260). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202—203°. Schwer löslich in Äther, löslich in heißem Methanol, Benzol, Petroläther und Chloroform.

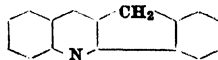
1-Anilino-2-tert.-butyl-4.5-diphenyl-pyrrol $C_{26}H_{25}N_2$, Formel I, oder 1.3.4-Triphenyl-6-tert.-butyl-1.2-dihydro-pyridazin $C_{26}H_{26}N_2$, Formel II. Ist unter der zweiten Formel (Syst. No. 3488) eingeordnet.



M. Stammkerne $C_nH_{2n-21}N$.

1. Stammkerne $C_{16}H_{11}N$.

1. [**Indeno-1'.2':2.3-chinolin**], **2.3(CH_3)-Benzylen-chinolin** $C_{16}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 494). B. Aus Hydrindon-(1) und 2-Amino-benzaldehyd beim Kochen in verd. Salzsäure (NOELTING, HERZBAUM, B. 44, 2589) oder, neben 2-[2-Amino-benzal]-hydrindon-(1),



beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* 103, 563). Beim Eindampfen von 2-[2-Amino-benzal]-hydrindon-(1) mit alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (R., L.). Beim Schmelzen von [Indeno-1'2':2.3-chinolin]-carbonsäure-(4) (N., H.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170—171° (R., L.), 166—167° (N., H.). — $2C_{16}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 270°.

2. **2.3-Benzo-carbazol** $C_{16}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 494). B. Entsteht in geringer Menge neben 3.4-Benzo-carbazol bei der trocknen Destillation von 1-Phenyl-[naphtho-1'2':4.5-(1.2.3-triazol)] (Syst. No. 3811) (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, B. 46, 3717). — F: 330°. Ist sublimierbar. — Liefert mit 3-Nitro-benzoldiazoniumsalz in heißer Essigsäure 1-[3-Nitro-benzolazo]-2.3-benzo-carbazol; reagiert analog mit 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz.

Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ (S. 495).

S. 495, Z. 8 v. o. statt „ $C_{16}H_{10}O_2$ “ lies „ $C_{16}H_{10}O$ “.

N-Acetylderivat $C_{16}H_{13}ON = C_{16}H_{10}N \cdot CO \cdot CH_3$ (S. 495). B. Aus 2.3-Benzo-carbazol, Acetanhydrid und wenig Zinkchlorid auf dem Wasserbad (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, B. 46, 3713). — Krystallisiert aus Alkohol in feinen, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 117° oder in langen, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 121°; beide Formen gehen durch Umkrystallisieren ineinander über. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther.

1(?) - Nitro-2.3-benzo-carbazol $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen des N-Acetylderivats (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, B. 46, 3714). — Braunrote oder gelblichrote Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 248°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

N-Acetylderivat $C_{16}H_{13}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{16}H_9N \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus dem N-Acetylderivat des 2.3-benzo-carbazols in Eisessig beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) bei Zimmertemperatur (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, B. 46, 3713). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 224°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

x.x-Dinitro-2.3-benzo-carbazol $C_{16}H_8O_4N_2 = (O_2N)_2C_{16}H_6N$. B. Aus 2.3-Benzo-carbazol beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) in warmem Eisessig (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, B. 46, 3715). — Braunrote Nadeln (aus Anilin). Zersetzt sich gegen 300°. Fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

x.x.x.x-Pentanitro-2.3-benzo-carbazol $C_{16}H_5O_5N_5 = (O_2N)_5C_{16}H_5N$. B. Aus 2.3-Benzo-carbazol oder x.x-Dinitro-2.3-benzo-carbazol beim Kochen mit Salpeterschwefelsäure (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, B. 46, 3716). — Goldgelbe Blätter. F: 256°. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in verdünnten wäßrigen Alkalien mit roter Farbe. Liefert ein rotes Anilinsalz. — Verhalten bei der Reduktion: K., Ou., R.

3. **3.4-Benzo-carbazol** $C_{16}H_{11}N$, s. nebenstehende Formel (S. 495). B. (Bei der Destillation von 1-Phenyl-[naphtho-1'2':4.5-(1.2.3-triazol)] . . . ; A. 332, 101); zur Reinigung über das Acetylderivat vgl. KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, B. 46, 3722.

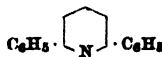
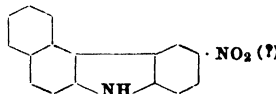
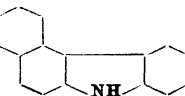
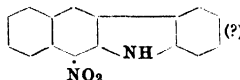
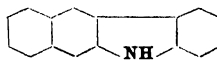
N-Acetylderivat $C_{16}H_{13}ON = C_{16}H_{10}N \cdot CO \cdot CH_3$ (S. 496). B. Aus 3.4-Benzo-carbazol und Acetanhydrid in Gegenwart einer geringen Menge Zinkchlorid (K., Ou., R., B. 46, 3722). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°.

6(?) - Nitro-3.4-benzo-carbazol $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen des N-Acetylderivats (s. u.) mit alkoh. Natronlauge (K., Ou., R., B. 46, 3723). Aus 3.4-Benzo-carbazol beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) in warmem Eisessig (K., Ou., R.). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol mit gelber Farbe.

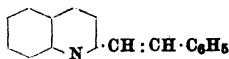
N-Acetylderivat $C_{16}H_{13}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{16}H_9N \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus dem N-Acetylderivat des 3.4-Benzo-carbazols (s. o.) in Eisessig beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) bei Zimmertemperatur (K., Ou., R., B. 46, 3722). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). F: 238°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther, löslich in heißem Eisessig.

2. Stammkerne $C_{17}H_{13}N$.

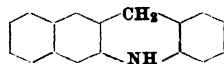
1. **2.6-Diphenyl-pyridin**, α,α' -Diphenyl-pyridin $C_{17}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 496). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_{17}H_{13}N + C_6H_3O_6N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (corr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 794).



2. **2-Styryl-chinolin, Benzalchinaldin, α -Phenyl- β -[chinolyl-(2)]-äthylen** $C_{17}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 497). B. Aus 2-Amino-benzaldehyd und Benzalaceton in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (v. ISMAILSKY, *J. pr.* [2] 85, 91). — Nadelförmige Prismen (aus Äther + Alkohol). F: 99—100°.

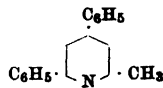


3. **9.10-Dihydro-2.3-benzo-acridin** $C_{17}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 499). B. Durch Zinkstaub-Destillation von 2.3-Benzo-acridon-chinon-(1.4) (LEŚNIAŃSKI, *B.* 51, 699). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 285—286°.

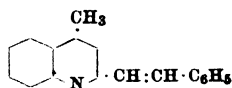


3. Stammkerne $C_{18}H_{15}N$.

1. **2-Methyl-4.6-diphenyl-pyridin, α -Methyl- γ . α' -diphenyl-pyridin** $C_{18}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (vgl. S. 500). Zur Konstitution des nachstehend beschriebenen und des von v. MEYER (*C.* 1908 II, 594; *J. pr.* [2] 78, 528; *Hptw.*, S. 500) erhaltenen Präparats vgl. GASTALDI, *G.* 52 I [1922], 169; DILTHEY, FISCHER, *B.* 56 [1923], 1012. — B. Aus der Ferrichlorid-Verbindung des 2-Methyl-4.6-diphenyl-pyryliumchlorids (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 79) beim Behandeln mit verd. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (DILTHEY, *J. pr.* [2] 94, 74). — Spieße (aus Ligroin). F: 72—73°. — $C_{18}H_{15}N + HNO_3$. Nadeln (aus sehr verd. Salpetersäure). F: 185° (korr.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{18}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 212—213° (korr.).



2. **4-Methyl-2-styryl-chinolin, α -Phenyl- β -[4-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen** $C_{18}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Kondensation von 2.4-Dimethyl-chinolin mit Benzaldehyd bei 100° (SPALLINO, CUCCHIARONI, *G.* 42 I, 522). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung entstehen Benzoesäure und 4-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2). — Hydrochlorid. F: 259° (Zers.). Löslich in Alkohol.



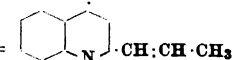
4. **Methyl-2-[2-nitro-styryl]-chinolin, α -[2-Nitro-phenyl]- β -[4-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen** $C_{18}H_{14}O_2N_2 = NC_6H_4(CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Durch Kondensation von 2-Nitro-benzaldehyd mit 2.4-Dimethyl-chinolin bei 110—115° (Sp., *C.*, *G.* 42 I, 524). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 140—141°. — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 200°.

4. **Methyl-2-[3-nitro-styryl]-chinolin, α -[3-Nitro-phenyl]- β -[4-methyl-chinolyl-(2)]-äthylen** $C_{18}H_{14}O_2N_2 = NC_6H_4(CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (Sp., *C.*, *G.* 42 I, 524). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 184°.

3. **2-Propenyl-4-phenyl-chinolin** $C_{18}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel.



2-[γ . γ . γ -Trichlor-propenyl]-4-phenyl-chinolin $C_{18}H_{12}NCl_3 = NC_6H_4(C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot CCl_3$. B. Durch Kondensation von Chloral mit 2-Methyl-4-phenyl-chinolin in der Wärme (SPALLINO, SALIMEI, *G.* 42 I, 609). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.



N. Stammkerne $C_nH_{2n-23}N$.

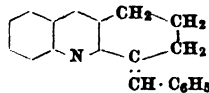
1. **9-Phenyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{19}H_{15}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}(C_6H_5) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C_6H_4$.

10. **Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{20}H_{17}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}(C_6H_5) \\ \text{N}(CH_3) \end{smallmatrix} C_6H_4$ (S. 510). B. Durch Erhitzen von 10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 130—140° (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* 44, 2057). — Nadeln (aus Ligroin). F: 105° (K., A.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform; die Lösungen

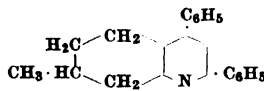
sind farblos; leicht löslich in Eisessig mit schwach gelber Farbe; löslich in Mineralsäuren mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz (K., A.). — Liefert durch Einw. von mehr als 6 Atomen Brom das Brommethylat des 3.6-Dibrom-9-phenyl-acridins (S. 183) (K., WIDMER, *B.* **44**, 2063).

9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{19}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}(C_6H_5) \\ \text{N}(C_6H_5) \end{smallmatrix} > C_6H_4$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 9.10-Diphenyl-acridiniumhydroxyd in Essigsäure mit Zinkstaub (CONE, *Am. Soc.* **36**, 2110). Entsteht in geringer Menge neben 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridyl (s. u.) durch Einw. von Zinkstaub auf eine wäßr. Lösung von 9.10-Diphenyl-acridiniumsulfat (C.). — Würfelförmige Krystalle (aus Ligroin). F: 175°. Sehr leicht löslich in Benzol. Wird an der Luft schwach gelb.

2. 1-Benzal-1.2.3.4-tetrahydro-acridin $C_{20}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid auf 160—170° (BORSCHKE, *A.* **377**, 110). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, heißem Ligroin und Salzsäure. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 176—178°.



3. 7-Methyl-2.4-diphenyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin $C_{23}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel. Rechtsdrehende Form (S. 513). Zur Konstitution vgl. STOBBE, *J. pr.* [2] **86**, 219. — *B.* Beim Kochen einer absolut-alkoholischen Lösung von rechtsdrehendem oder linksdrehendem 1-Methyl-4-[α -phenacyl-benzyl]-cyclohexanon-(3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 432) mit salzsaurem Hydroxylamin (STOBBE, *B.* **35**, 3978; Str., ROSENBERG, *J. pr.* [2] **86**, 256). — F: 111—113°; $[\alpha]_D^{20}$: +48,6° (in Chloroform) (Str., R.).



O. Stammkerne $C_nH_{2n-24}N$.

9-Phenyl-9.10-dihydro-acridyl $C_{19}H_{14}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(C_6H_5) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C_6H_4$.

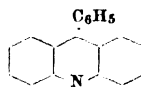
„9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridyl“ $C_{25}H_{18}N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(C_6H_5) \\ \text{N}(C_6H_5) \end{smallmatrix} > C_6H_4$ bzw. desmotrope Formen. Mol.-Gew. in siedendem Chloroform und in siedendem Benzol: CONE, *Am. Soc.* **36**, 2107. — *B.* Aus 9.10-Diphenyl-acridiniumchlorid beim Schütteln mit Silberpulver und Nitrobenzol oder besser beim Schütteln von 9.10-Diphenyl-acridiniumchlorid oder -sulfat mit Zinkstaub in wäßr. Lösung unter Ausschluß von Luft (C., *Am. Soc.* **36**, 2105). Durch elektrolitische Reduktion von 9.10-Diphenyl-acridiniumsulfat in Wasser an einer Quecksilber-Kathode (C., *Am. Soc.* **36**, 2107). — Bräunlichrote Krystalle (aus Benzol + Petroläther unter Luftausschluß). F: 185—190°. Mit dunkelroter Farbe löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Oxydiert sich an der Luft in festem Zustand langsam, schneller in Benzol-Lösung zu Bis-[9.10-diphenyl-9.10-dihydro-acridyl]-peroxyd (s. u.). Beim Lösen in Salzsäure oder beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Benzol entsteht 9.10-Diphenyl-acridiniumchlorid.

Bis-[9.10-diphenyl-9.10-dihydro-acridyl]-peroxyd $C_{50}H_{36}O_2N_2 = NC_{25}H_{18} \cdot O \cdot O \cdot C_{25}H_{18}N$. *B. s. o.* — Hellgelbe Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 204—207° (C., *Am. Soc.* **36**, 2109). Sehr schwer löslich. — Gibt mit Mineralsäuren die entsprechenden Salze des 9.10-Diphenyl-acridiniumhydroxyds.

P. Stammkerne $C_nH_{2n-25}N$.

1. Stammkerne $C_{19}H_{13}N$.

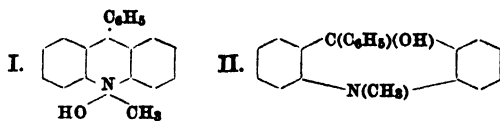
1. 9-Phenyl-acridin $C_{19}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 514). Blaßgelbe Krystalle. F: 184°; die fast farblosen Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren blau (KEHRMANN, DANEOKI, *B.* **49**, 1338). — Salze: K., D.; vgl. HANTZSCH, *B.* **44**, 1809. — Hydrochlorid. Ebullio-



skopisches Verhalten in Chloroform in Gegenwart von 9-Phenyl-acridin: HANTZSCH, O. K. HOFMANN, *B. 44*, 1781. — Hydrojodid. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform in Gegenwart von 9-Phenyl-acridin: HA., HO. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_9N + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrubinrote Prismen. F: 139,5° (SUDBOROUGH, *Soc. 109*, 1347).

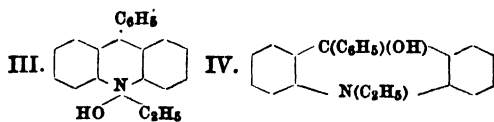
9-Phenyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd bezw. **10-Methyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{20}H_{17}ON$ (*S. 515*). Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — Fluoride. Vgl. hierüber HANTZSCH, *B. 44*, 1812. — Chlorid $C_{20}H_{16}N \cdot Cl$. B.

Aus dem nachfolgenden Salz $C_{20}H_{16}N \cdot Cl + HCl$ beim Erhitzen im Vakuum auf 150—160° oder beim Durchleiten von Luft durch die Suspension in Toluol bei 90—100° (CONE, *Am. Soc. 34*, 1703). Lichtabsorption in Phenol + Benzol: HA., *B. 44*, 1815. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Chloroform und in verd. Salzsäure: HA., *B. 44*, 1827. Gibt beim Behandeln mit Quecksilber oder Silber in Nitrobenzol tiefgrüne Lösungen (C.). Einw. von Silber und Sauerstoff auf die Lösung in Nitrobenzol: C. — $C_{20}H_{16}N \cdot Cl + HCl$. B. Beim Sättigen einer Lösung von 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd und Acetylchlorid in Chloroform mit Chlorwasserstoff (C.). — Jodid $C_{20}H_{16}N \cdot I$. Kryoskopisches Verhalten in Phenol und ebullioskopisches Verhalten in Pyridin: HA., O. K. HOFMANN, *B. 44*, 1782. Lichtabsorption in Chloroform, Pyridin und Benzol + Phenol: HA., *B. 44*, 1815. Absorptionsspektrum in Chloroform: HA., *B. 44*, 1827. — Perchlorat $C_{20}H_{16}N \cdot ClO_4$. Gelbe Nadeln. Die Lösungen sind gelb mit Ausnahme der konz. Lösung in Pyridin, die rotbraun ist (HA., *B. 44*, 1812). — $C_{20}H_{16}N \cdot Cl + AgCl$ (bei 120°). Gelbes Krystallpulver (aus Nitrobenzol + Benzol + Petroläther). Wird durch Wasser zersetzt (C.). — Rhodanid $C_{20}H_{16}N \cdot S \cdot CN$. Hellorangerote Prismen oder gelbes Krystallpulver (aus Wasser). Löst sich in Alkohol mit gelber, in Chloroform und Pyridin mit hellroter Farbe (HA., *B. 44*, 1811). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: HA., HO., *B. 44*, 1782.

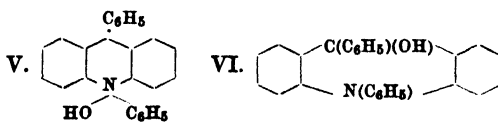


9-Phenyl-acridin-hydroxyäthylat, 10-Äthyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd bezw. **10-Äthyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{21}H_{19}ON$ (*S. 517*). Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III.

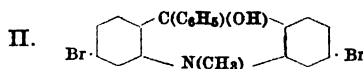
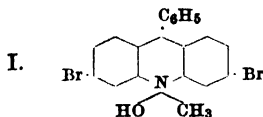
— Chlorid. Gelbgrün (HANTZSCH, *B. 44*, 1814). — Jodid $C_{21}H_{18}N \cdot I$. Rot. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: H.



9-Phenyl-acridin-hydroxyphenylat, 9.10-Diphenyl-acridiniumhydroxyd bezw. **9-Oxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{25}H_{19}ON$, Formel V bezw. VI (*S. 517*). Die Konstitution der Base entspricht der Formel VI, die der Salze der Formel V. — B. {Die Carbinolbase entsteht ... (ULLMANN, MAAG, *B. 40*, 2520); vgl. CONE, *Am. Soc. 36*, 2104). — Beim Zufügen von Zinkstaub zu einer siedenden essigsauren Lösung der Carbinolbase entsteht eine tiefrote Lösung (Bildung von 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridyl), die sich bei weiterem Kochen unter Bildung von 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin (S. 181) entfärbt (C., *Am. Soc. 36*, 2110). 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridyl (S. 181) entsteht als Hauptprodukt bei der elektrolitischen Reduktion des Sulfats in wäBr. Lösung an einer Quecksilber-Kathode sowie (neben wenig 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin) bei der Reduktion des Chlorids oder Sulfats mit Zinkstaub in wäBr. Lösung (C., *Am. Soc. 36*, 2105, 2107). — $C_{25}H_{18}N \cdot Cl$. B. Aus dem nachfolgenden Salz $C_{25}H_{18}N \cdot Cl + HCl$ beim Erhitzen im Vakuum auf 150—160°, beim Lösen in Wasser und Versetzen mit Natriumchlorid (C., *Am. Soc. 34*, 1699) oder besser beim Versetzen der Lösung in Chloroform mit Calciumcarbonat (C., *Am. Soc. 36*, 2105). Citronengelbes Pulver (aus Chloroform + Benzol + Petroläther). Schmilzt beim Siedepunkt der Schwefelsäure noch nicht (C., *Am. Soc. 34*, 1699). Unlöslich in Benzol und Petroläther, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Nitrobenzol und Chloroform (C., *Am. Soc. 34*, 1699). Einw. von fein verteiltem Silber auf die Lösung in Nitrobenzol bei Abwesenheit oder Anwesenheit von Sauerstoff: C., *Am. Soc. 34*, 1699; 36, 2102, 2105. — $C_{25}H_{18}N \cdot Cl + HCl$. B. Beim Sättigen einer Lösung von 9.10-Diphenyl-acridiniumhydroxyd und Acetylchlorid in Chloroform mit Chlorwasserstoff (C., *Am. Soc. 34*, 1698). Gelbe Tafeln oder Nadeln (aus Chloroform + Benzol + Petroläther). — $C_{25}H_{18}N \cdot Cl + AgCl$. Gelbe Nadeln und Tafeln (aus Nitrobenzol + Benzol + Petroläther). Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Nitrobenzol, löslich in Wasser und Alkohol (C., *Am. Soc. 34*, 1700).

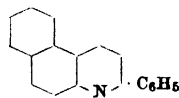


3.6-Dibrom-9-phenyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-3.6-dibrom-9-phenyl-acridiniumhydroxyd bzw. **10-Methyl-3.6-dibrom-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{30}H_{15}ONBr_2$, Formel I bzw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — Bromid $C_{30}H_{14}Br_2N \cdot Br$. B. Durch Einw. von mehr als 6 Atomen Brom auf 1 Mol 10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin



in Chloroform (KAUFMANN, WIDMER, B. 44, 2063). Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 274° (unkorr.; Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. Die gelbe Lösung in Alkohol fluoresciert grün. Durch Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht 10-Methyl-3.6-dibrom-9-äthoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (S. 234). Liefert beim Kochen mit Kaliumcyanid-Lösung 10-Methyl-3.6-dibrom-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin.

2. 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin („ α -Phenyl- β -naphtho-chinolin“) $C_{19}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 519). B. Beim Erhitzen von 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) mit Natronkalk (CIUSA, R. A. L. [5] 23 II, 265; G. 46 I, 142; C., BUOGO, R. A. L. [5] 23 II, 268; vgl. C., LUZZATTO, R. A. L. [5] 22 I, 306; G. 44 I, 68; C., ZERBINI, G. 50 II [1920], 319; C., G. 52 II [1922], 43). — Gibt beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung 6-Phenyl-3-[2-carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2) (C., R. A. L. [5] 23 II, 263; G. 46 I, 139; C., B.). — F: 188° (C., L.). — Vermehrt die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen (C., L.).



2. 2.3-Diphenyl-indol, α,β -Diphenyl-indol $C_{20}H_{15}N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C_6H_5$.

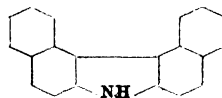
1-Methyl-2.3-diphenyl-indol $C_{21}H_{17}N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \rangle C_6H_5$ (S. 520). B. Beim Kochen von Benzoin mit Methylanilin und salzsaurem Methylanilin (RICHARDS, Soc. 97, 978). — Nadeln (aus Eisessig). F: 137°.

1-Äthyl-2.3-diphenyl-indol $C_{23}H_{19}N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \\ N(C_2H_5) \end{smallmatrix} \rangle C_6H_5$. B. Beim Kochen von Benzoin mit Äthylanilin und salzsaurem Äthylanilin (RICHARDS, Soc. 97, 978). — Prismen (aus Alkohol). F: 132,7°.

1.2.3-Triphenyl-indol $C_{26}H_{19}N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \\ N(C_6H_5) \end{smallmatrix} \rangle C_6H_5$. B. Aus Benzoin und Diphenylamin beim Erhitzen mit Zinkchlorid (RICHARDS, Soc. 97, 978). — Blättchen (aus Eisessig), Nadeln (aus Alkohol). F: 186°.

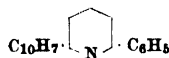
Q. Stammkerne $C_nH_{2n-27}N$.

1. 3.4;5.6-Dibenzo-carbazol $C_{26}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 526). B. In geringer Menge bei der Einw. von Kaliumjodid auf diazotiertes 2.2'-Diamino-dinaphthyl-(1.1') (MASCARELLI, BRUSA, R. A. L. [5] 22 II, 496; G. 44 I, 555).

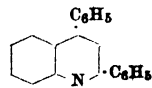


2. Stammkerne $C_{21}H_{15}N$.

1. 2-Phenyl-6- α -naphthyl-pyridin $C_{21}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der trocknen Destillation des Oxims des ω -Cinnamal- α -acetonaphthons (SCHOLTZ, MEYER, B. 43, 1864). — Hellgelbes Öl. Kp_{12} : 190–192°. — $2C_{21}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Nadeln (aus Wasser). F: 109°.



2. 2.4-Diphenyl-chinolin, α,γ -Diphenyl-chinolin $C_{21}H_{15}N$, s. nebenstehende Formel (S. 527). B. Durch mehrtägiges Erhitzen von Benzanilid und Acetophenon im Rohr auf 200–230° in Gegenwart von Zinkchlorid (SPALLINO, SALIMBI, G. 43 I, 611). — Nadeln. F: 106–107°. Leicht



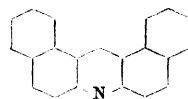
löslich in verd. Schwefelsäure und Salzsäure. — Hydrochlorid und Sulfat: Gelbe Nadeln. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 200°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 189°. Unlöslich in Alkohol und Äther.

3. **2.3.5-Triphenyl-pyrrol** $C_{22}H_{17}N = \begin{array}{c} HC - C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ (S. 528). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{22}H_{17}N + C_6H_3O_6N_3$. Purpurne Nadeln. F: 136,5° bis 137° (SUDBOROUGH, Soc. 109, 1347).

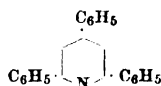
4. **2-Triphenylmethyl-pyrrol, Triphenyl- α -pyrryl-methan** $C_{23}H_{19}N = HC - CH$
 $\begin{array}{c} | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot C(C_6H_5)_3 \end{array}$ (S. 529). B. Aus Triphenylmethylchlorid und Pyrrol in Benzol (E. v. MEYER, FISCHER, J. pr. [2] 82, 523). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 258°.

R. Stammkerne $C_nH_{2n-29}N$.

1. **1.2;7.8-Dibenzo-acridin** $C_{21}H_{13}N$, s. nebenstehende Formel (S. 530). B. Aus β -Naphthylamin und Rongalit (Ergw. Bd. I, S. 302) in heißer wäßrig-alkoholischer Salzsäure (BINZ, MARX, B. 43, 2347). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 216°.



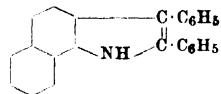
2. **2.4.6-Triphenyl-pyridin, α,γ,α' -Triphenyl-pyridin** $C_{23}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel (S. 532). B. Beim Sättigen einer Lösung von 2-Oxy-2.4.6-triphenyl- α -pyran (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 448) in siedendem Methanol mit Ammoniak (DILTHEY, J. pr. [2] 94, 71). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von 2 Mol Acetophenon mit 1 Mol Benzamid auf 275° (PICTET, STEHELIN, C. r. 162, 877; C. 1916 II, 492). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138,5° (korr.) (D.), 137° (P., St.). Unlöslich in Wasser; krystallisiert aus konz. Salzsäure unverändert aus (P., St.). — Pikrat $C_{23}H_{17}N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192,5° (P., St.).



S. Stammkerne $C_nH_{2n-31}N$.

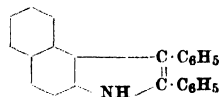
1. Stammkerne $C_{24}H_{17}N$.

1. **2.3 - Diphenyl - 6.7 - benzo - indol** („ α,β -Diphenyl- α -naphthindol“) $C_{24}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.



1.2.3 - Triphenyl - 6.7 - benzo - indol („N. α,β -Triphenyl- α -naphthindol“) $C_{30}H_{21}N = C_{10}H_6 \begin{array}{c} C(C_6H_5) \\ | \\ N(C_6H_5) \end{array} > C \cdot C_6H_5$. B. Aus Benzoin und Phenyl- α -naphthylamin im Chlorwasserstoff-Strom bei 250° (RICHARDS, Soc. 97, 979). — Nadeln (aus Eisessig). F: 253°.

2. **2.3 - Diphenyl - 4.5 - benzo - indol** („ α,β -Diphenyl- β -naphthindol“) $C_{24}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel.



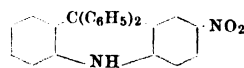
1.2.3 - Triphenyl - 4.5 - benzo - indol („N. α,β -Triphenyl- β -naphthindol“) $C_{30}H_{21}N = C_{10}H_6 \begin{array}{c} C(C_6H_5) \\ | \\ N(C_6H_5) \end{array} > C \cdot C_6H_5$. B. Aus Benzoin und Phenyl- β -naphthylamin im Chlorwasserstoff-Strom bei 250° (RICHARDS, Soc. 97, 979). — Nadeln (aus Eisessig). F: 172,5°.

2. 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin („9.9-Diphenyl-carbazin“)

$C_{25}H_{19}N = C_6H_4 \begin{array}{c} C(C_6H_5) \\ | \\ NH \end{array} > C_6H_4$ (S. 535). Beim Nitrieren mit einem Gemisch von stärkster Salpetersäure und Eisessig entstehen je nach den Mengenverhältnissen das 2.5- und 2.7-Dinitro-Derivat, 2.4.7-Trinitro-Derivat und 2.4.5.7-Tetranitro-Derivat (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, Helv. 2, 319, 322; vgl. K., RAMM, SCHMAJEWSKI, Helv. 4 [1921], 544).

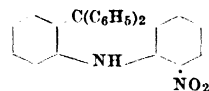
10-Acetyl-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{27}H_{21}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(C_6H_5)_2 \\ N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} C_6H_4$ (S. 535). B. Beim Erwärmen von 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit Acetanhydrid und Zinkchlorid (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 317). — Liefert beim Behandeln mit stärkster Salpetersäure und Eisessig bei Zimmertemperatur und Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin, eine geringe Menge 4-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin und höher nitrirte Derivate (K., G., TSCH., *Helv.* 2, 318; vgl. K., RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* 4 [1921], 545).

2-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{19}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* 4 [1921], 545. — B. Neben einer geringen Menge 4-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin und höher nitrirten Produkten beim Behandeln von 10-Acetyl-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit stärkster Salpetersäure und Eisessig und Verseifen des Reaktionsprodukts durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (K., GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 318). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 300—301°; unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit orangefarbener Farbe, löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe unter Zersetzung; die Lösung in heißer alkoholischer Alkalilauge ist in dicker Schicht purpurrot (K., G., TSCH.). — Bei der Reduktion mit Zinn, Stannochlorid und Salzsäure in Alkohol + Benzol entsteht 2-Amino-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin (K., G., TSCH., *Helv.* 2, 384).

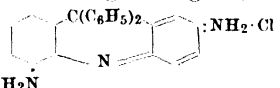
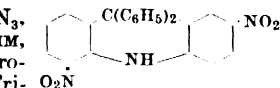


10-Acetyl-2-nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{27}H_{20}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(C_6H_5)_2 \\ N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} C_6H_3 \cdot NO_2$. B. Aus 2-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 319). Zur Bildung vgl. a. den vorangehenden Artikel. — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol + Benzol). F: 215°.

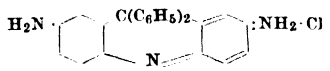
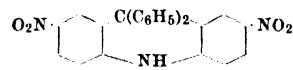
4-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution und Bildung vgl. 2-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin (s. o.). — Rote Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 216—217° (K., R., SCH., *Helv.* 4 [1921], 545).



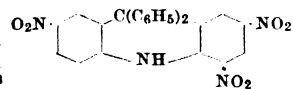
2,5-Dinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{17}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* 4 [1921], 546. — B. Entsteht neben 2.7-Dinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin und geringen Mengen 2.4.7-Tri- O_2N -nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin beim Behandeln von 5 g 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin in 50 cm³ Eisessig mit 2 cm³ stärkster Salpetersäure und 8 cm³ Eisessig unter schwacher Kühlung (K., GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 320). — Orangefarbene Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 287—288°; sehr schwer löslich in siedendem Alkohol; die heiße alkoholische Lösung zeigt bei Zusatz von etwas Natronlauge in dünner Schicht eine grünlichgelbe, in dicker Schicht eine violettbraune Färbung (K., G., TSCH.). — Liefert beim Reduzieren mit Zinn, Stannochlorid und Salzsäure und nachfolgenden Oxydieren mit Ferrichlorid das Chlorid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (K., G., TSCH., *Helv.* 2, 387).



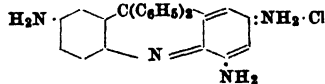
2.7-Dinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{17}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution und Bildung vgl. den vorangehenden Artikel. — Gelbe, schwach bläulich glänzende Krystalle (aus Benzol + Alkohol). Beginnt bei 300° sich zu zersetzen; schmilzt bei ca. 322.5° (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 321). Die alkoh. Lösung zeigt bei Zusatz von etwas Natronlauge in dünner Schicht eine blaue, in dicker Schicht eine purpurrote Färbung (K., G., TSCH., *Helv.* 2, 321). — Liefert beim Reduzieren mit Zinn, Stannochlorid und Salzsäure und nachfolgenden Oxydieren mit Ferrichlorid das Chlorid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (K., G., TSCH., *Helv.* 2, 389).



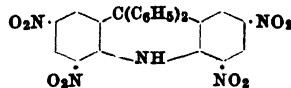
2.4.7-Trinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{16}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* 4 [1921], 546. — B. Beim Behandeln von 1 g 9.9-Diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit 2.5 cm³ stärkster Salpetersäure und 17.5 cm³ Eisessig unter anfänglicher schwacher Kühlung (K., GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 321). Beim Nitrieren von 2.5- oder 2.7-Dinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit stärkster Salpetersäure in Eisessig (K., G., TSCH.). — Orangefarbene, benzolhaltige Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 257—258° (K., G., TSCH.). Unlöslich in Wasser, sehr



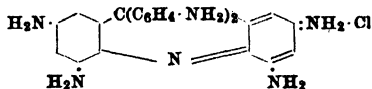
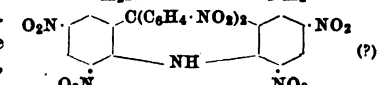
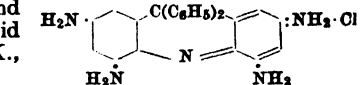
schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol; die Lösung in alkoh. Alkalilauge ist fuchsinrot und wird bei Zusatz von wenig Wasser rotviolett (K., G., TSCH.). — Liefert beim Reduzieren mit Zinn, Stannochlorid und Salzsäure und nachfolgenden Oxydieren mit Ferrichlorid das Chlorid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (K., G., TSCH., *Helv.* 2, 390).



2.4.5.7-Tetranitro-9,9-diphenyl-9,10-dihydro-acridin $C_{25}H_{15}O_8N_8$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, RAMM, SCHMAJEWSKI, *Helv.* 4 [1921], 546. — B. Beim Behandeln von 3 g 9,9-Diphenyl-9,10-dihydro-acridin mit 12 cm³ stärkster Salpetersäure und 20 cm³ Eisessig (K., GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 322). — Hellorange gelbe Nadeln (aus Benzol + wenig Alkohol), die beim Erhitzen mit Benzol in ein hellgelbes Pulver übergehen. F: 266° (K., ROHR, *Helv.* 10 [1927], 601). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, leichter in Benzol + Alkohol; die Lösung in alkoh. Alkalilauge ist fuchsinrot und wird beim Verdünnen violett (K., G., TSCH.). — Liefert beim Reduzieren mit Zinn, Stannochlorid und Salzsäure und nachfolgenden Oxydieren mit Ferrichlorid das Chlorid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (K., G., TSCH., *Helv.* 2, 385, 391).

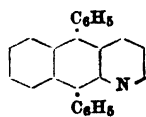


2.4.5.7-Tetranitro-9,9-bis-[4-nitro-phenyl]-9,10-dihydro-acridin (?) $C_{25}H_{13}O_{12}N_7$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 1 g 2,4-Dinitro-, 2,5-Dinitro- oder 2.4.7-Trinitro-9,9-diphenyl-9,10-dihydro-acridin mit 15 cm³ stärkster Salpetersäure unter Kühlung (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 322). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 317—318° (teilweise Zers.) (K., G., TSCH.). Unlöslich in kaltem Alkohol und kaltem Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Eisessig; die Lösung in alkoh. Alkalilauge ist fuchsinrot (K., G., TSCH.). — Liefert beim Reduzieren mit Zinn, Stannochlorid und Salzsäure und nachfolgenden Oxydieren mit Luft das Chlorid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (K., G., TSCH., *Helv.* 2, 385, 392).



T. Stammkerne $C_nH_{2n-33}N$.

5.8-Diphenyl-6.7-benzo-chinolin („Diphenylanthrapyridin“) $C_{25}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. B. Man reduziert 2-[α -Oxybenzhydryl]-3-benzoyl-pyridin (Syst. No. 3239) mit Natriumamalgam und Alkohol, löst das gelbe Reduktionsprodukt (F: 80—82°) in Benzol und versetzt die Benzol-Lösung mit konz. Schwefelsäure (SIMONIS, COHN, *B.* 47, 1245). — Hellgelbe Nadeln (durch Sublimation). — Sulfat. F: 246° (Zers.). Schwer löslich.

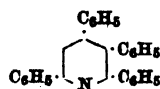


U. Stammkerne $C_nH_{2n-35}N$.

2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol, $\alpha.\beta.\alpha'.\beta'$ -Tetraphenyl-pyrrol $C_{25}H_{21}N$ = $C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_5$ (S. 536). B. Beim Überleiten von Chlorwasserstoff über Phenylbenzylketazin bei 180° (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* 113, 644). — Nadeln (aus Eisessig). F: 214—215°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird bei Zusatz einer Spur Nitrit oder Nitrat dunkelgrün.

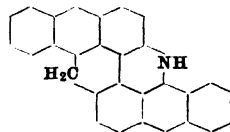
V. Stammkerne $C_nH_{2n-37}N$.

2.3.4.6-Tetraphenyl-pyridin, $\alpha.\beta.\gamma.\alpha'$ -Tetraphenyl-pyridin $C_{29}H_{21}N$, s. nebenstehende Formel (S. 538). B. Aus α -Oxy- σ -oxo- $\alpha.\gamma.\delta.\epsilon$ -tetraphenyl- $\alpha.\gamma$ -pentadien (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 454) und gesättigtem alkoholischem Ammoniak bei 5—10°, viel langsamer auch aus $\alpha.\sigma$ -Dioxo- $\alpha.\beta.\gamma.\epsilon$ -tetraphenyl- β -amylen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 454) (DILTHEY, BÖTTLER, *B.* 52, 2042, 2048). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°.

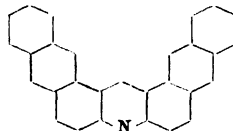


W. Stammkerne $C_nH_{2n-39}N$.

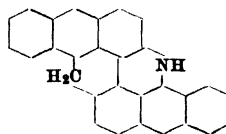
Dihydropyranthridin $C_{29}H_{19}N$ (Dihydroderivat des Stammkerns der nebenstehenden Formel). B. Durch 30-stdg. Erhitzen von Pyranthridon (Syst. No. 3236) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und gelbem Phosphor auf 205—210° (SCHOLL, DISCHENDORFER, B. 51, 450). — Schwach gelbliche Nadeln oder Blättchen (aus Xylol). F: 302°. Sublimiert im Vakuum bei 180—200°. Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, Chinolin und Anilin. Die Lösungen in Chloroform und Pyridin fluorescieren schwach bläulich. Gibt mit konz. Salzsäure und Salpetersäure braunrote Salze. Löslich in heißer konzentrierter Salpetersäure mit purpurroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe, die oberhalb 100° unter Rückbildung von Pyranthridon in Fuchsinrot umschlägt. Gibt beim Sublimieren über dunkelrotglühendes Kupfer im Kohlendioxyd-Strom Pyranthridin (s. u.).

X. Stammkerne $C_nH_{2n-41}N$.Stammkerne $C_{29}H_{17}N$.

1. [*Dinaphtho - 2'.3':1.2;2''.3'':7.8 - acridin*] („Dianthracenacridin“) $C_{29}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Bis-[2-oxy-anthryl-(1)]-methan (Ergw. Bd. VI, S. 530) beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 215—225° (ULLMANN, ÜRMÉNYI, B. 45, 2267). — Braungelbe Nadeln (aus Anilin). F: 348—349° (korr.). Unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz, löslich in Benzol mit blauer Fluorescenz, in Eisessig mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz, in Pyridin mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Liefert beim Kochen mit Chromtrioxyd und Eisessig 1.2;7.8-Diphthalyl-acridin. — Pikrat. Scharlachrote Nadeln.



2. **Pyranthridin** $C_{29}H_{17}N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Sublimieren von Dihydropyranthridin (s. o.) über dunkelrotglühendes Kupfer im Kohlendioxyd-Strom (SCHOLL, DISCHENDORFER, B. 51, 451). — Rotbraune Blätter (aus Xylol), rote Nadeln (aus dem Dampf). F: 370° (unkorr.). Gibt mit konz. Schwefelsäure ein dunkelblaues Salz.



II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.

1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n+1}ON$.

1. 4-Oxy-piperidin $C_5H_{11}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad | \\ H_2C \qquad \qquad NH \qquad \qquad CH_2 \end{array}$. B. Aus 4-Oxy-pyridin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (EMMERT, DORN, B. 48, 688; E., D. R. P. 292456; C. 1916 II, 41; *Frdl.* 13, 862; KOENIGS, NEUMANN, B. 48, 957). Bei Einw. von Wasserstoff auf 4-Oxy-pyridin in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (E.). — F: 86° (E., D.; E.), 86–87° (K., N.). Kp_{745} : 211–212° (korr.) (E., D.; E.); Kp_{745} : 212–213°; Kp_{33} : 136° (K., N.). Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, schwerer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin (E., D.). Zieht an der Luft Kohlendioxyd und Wasser an (E., D.; E.). — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 150° 4-Brom-piperidin; reagiert analog mit Jodwasserstoffsäure (K., N.). — Fällungsreaktionen: E., D.; E. — $C_5H_{11}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 146–148° (K., N.). Leicht löslich in Wasser; an der Luft zerflüßlich (E., D.). — $2C_5H_{11}ON + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 263–266° (K., N.). Leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 206–209° (K., N.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (K., N.; E., D.). — $2C_5H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 184–187° (Zers.) (K., N.).

4-Benzoyloxy-piperidin $C_{12}H_{15}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad NH \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad CH_2 \end{array}$. B. Aus dem Hydrochlorid des 4-Oxy-piperidins beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 120° (EMMERT, DORN, B. 48, 689; E., D. R. P. 292846; C. 1916 II, 116; *Frdl.* 13, 861). — Öl. Kp_{12} : 169° bis 170°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in ca. 100 Tln. Wasser. — $C_{12}H_{15}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 230° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $C_{12}H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. — $2C_{12}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. Schwer löslich in Wasser.

4-p-Toluyloxy-piperidin $C_{13}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad NH \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad CH_2 \end{array}$. B. Aus dem Hydrochlorid des 4-Oxy-piperidins beim Erhitzen mit p-Toluylsäurechlorid auf 120° (EMMERT, D. R. P. 292846; C. 1916 II, 116; *Frdl.* 13, 861). — Hydrochlorid. F: 210°.

1-Methyl-4-oxy-piperidin $C_6H_{13}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad | \\ H_3C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \end{array}$. B. Aus N-Methyl-γ-pyridon (S. 279) durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (EMMERT, D. R. P. 292871; C. 1916 II, 116; *Frdl.* 13, 863). — Kp: 200°.

1-Methyl-4-benzoyloxy-piperidin $C_{13}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad | \\ H_3C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \end{array}$. B. Aus 1-Methyl-4-oxy-piperidin und Benzoesäureanhydrid bei 120° (EMMERT, D. R. P. 292846; C. 1916 II, 116; *Frdl.* 13, 861). — Hydrochlorid. F: 215°.

1-Methyl-4-[4-nitro-benzoyloxy]-piperidin $C_{13}H_{15}O_4N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad | \\ H_3C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \end{array}$. B. Aus 1-Methyl-4-oxy-piperidin und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Benzol (EMMERT, D. R. P. 292846; C. 1916 II, 116; *Frdl.* 13, 862). — F: 190°.

1-Methyl-4-o-toluyloxy-piperidin $C_{14}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \qquad \qquad \qquad N(CH_3) \qquad \qquad \qquad CH_2 \end{array} \cdot B.$

Aus 1-Methyl-4-oxy-piperidin und o-Toluylsäurechlorid in siedendem Benzol (EMMERT, D. R. P. 292846; *C.* 1916 II, 116; *Frdl.* 13, 862). — Hydrochlorid. F: 208°.

1-Methyl-4-p-toluyloxy-piperidin $C_{14}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \qquad \qquad \qquad N(CH_3) \qquad \qquad \qquad CH_2 \end{array} \cdot B.$

Aus 1-Methyl-4-oxy-piperidin und p-Toluylsäurechlorid in siedendem Benzol (EMMERT, D. R. P. 292846; *C.* 1916 II, 116; *Frdl.* 13, 862). — Hydrochlorid. F: 210°.

Carbanilsäureester des 1-Methyl-4-oxy-piperidins $C_{13}H_{18}O_2N_2 =$

$H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot B.$ Aus 1-Methyl-4-oxy-piperidin und Phenylisocyanat (EMMERT, D. R. P. 292846; *C.* 1916 II, 116; *Frdl.* 13, 862). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120°.

1-Methyl-4-[4-amino-benzoyloxy]-piperidin $C_{13}H_{18}O_2N_2 =$

$H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot B.$ Aus 1-Methyl-4-[4-nitro-benzoyloxy]-piperidin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (EMMERT, D. R. P. 292846; *C.* 1916 II, 116; *Frdl.* 13, 862). — F: ca. 140°.

1-Äthyl-4-oxy-piperidin $C_7H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \end{array} \cdot B.$ Aus nicht näher be-

schriebenem N-Äthyl-γ-pyridon durch Einw. von Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (EMMERT, D. R. P. 292871; *C.* 1916 II, 116; *Frdl.* 13, 863). — Kp: 208—210°.

1-Äthyl-4-benzoyloxy-piperidin $C_{14}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \qquad \qquad \qquad N(C_2H_5) \qquad \qquad \qquad CH_2 \end{array} \cdot B.$ Aus

1-Äthyl-4-oxy-piperidin beim Kochen mit Benzoylchlorid in Benzol (EMMERT, D. R. P. 292846; *C.* 1916 II, 116; *Frdl.* 13, 861). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: ca. 200°.

1-Nitroso-4-benzoyloxy-piperidin $C_{12}H_{14}O_3N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \qquad \qquad \qquad N(NO) \qquad \qquad \qquad CH_2 \end{array} \cdot B.$

Beim Durchleiten von Wasserdampf durch eine Lösung von salzsäurem 4-Benzoyloxy-piperidin und Kaliumnitrit in Wasser (EMMERT, DORN, *B.* 48, 690). — Krystalle (aus Alkohol). F: 77—79° (bei schnellem Erhitzen).

2. Oxy-Verbindungen $C_6H_{13}ON$.

1. 2-[α-Oxy-äthyl]-pyrrolidin, Methyl-α-pyrrolidyl-carbinol $C_6H_{13}ON =$

$H_2C \text{---} CH_2 \cdot B.$ Aus 2-Acetyl-pyrrol durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (HESS, *B.* 48, 3123; BAYER & Co., D. R. P. 282456; *C.* 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 799). — Öl von unangenehmem Geruch. Kp₇₆₀: 187—192° (H.; vgl. B. & Co., D. R. P. 282456). Flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln; nimmt aus der Luft Wasser und Kohlendioxyd auf (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd und verd. Salzsäure auf 120° 1-Methyl-2-acetyl-pyrrolidin (S. 263) (H., MERCK, UBRIG, *B.* 48, 1900). Beim Erwärmen mit Acetaldehyd in salzsaurer Lösung entsteht 1-Äthyl-2-acetyl-pyrrolidin (S. 263) (H., M., UR.; B. & Co., D. R. P. 291222; *C.* 1916 I, 864; *Frdl.* 12, 803).

2. 2-[β-Oxy-äthyl]-pyrrolidin, β-[α-Pyrrolidyl]-äthylalkohol $C_6H_{13}ON =$

$H_2C \text{---} CH_2 \cdot B.$ Aus β-[α-Pyrrol]-äthylalkohol beim Behandeln mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr und Eindampfen des Reaktionsgemisches mit Salzsäure (HESS, MERCK, UBRIG, *B.* 48, 1893). — Dickflüssiges Öl von unangenehmem Geruch. Siedet im Hochvakuum bei 78—80°. Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Äther, schwer in Ligroin und Petroläther. Nimmt an der Luft Kohlendioxyd auf. — Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 115—120° [N-Methyl-α-pyrrolidyl]-acetaldehyd (S. 263); mit Formaldehyd in Wasser im Rohr bei 110—124° erhält man 1-Methyl-2-[β-oxy-äthyl]-pyrrolidin.

1-Methyl-2-[β-oxy-äthyl]-pyrrolidin $C_7H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \end{array}$

B. Aus 2-[β-Oxy-äthyl]-pyrrolidin beim Erhitzen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 110—124° (HESS, MERCK, UBRIG, *B.* 48, 1895). — Öl. Kp₁₄: 110—112°. Löslich in Wasser und Äther.

3. Oxy-Verbindungen $C_7H_{15}ON$.

1. *2-[β-Oxy-äthyl]-piperidin, α-Pipecolylcarbinol, β-[α-Piperidyl]-äthylalkohol* $C_7H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CH-CH_2-CH_2-OH \end{array}$ (S. 2). Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung in schwach salzsaurer Lösung im Rohr auf 120—125° [N-Methyl-α-piperidyl]-acetaldehyd (S. 263) (HESS, MERCK, UIBRIG, B. 48, 1899).

2. *3-[α-Oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-β-piperidyl-carbinol* $C_7H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH-CH(OH)-CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CH_2 \end{array}$

1-Äthyl-3-[α-oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-[N-äthyl-β-piperidyl]-carbinol $C_9H_{19}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH-CH(OH)-CH_2 \\ | \\ H_2C-N(C_2H_5)-CH_2 \end{array}$ (S. 4). B. Aus salzsauerm Methyl-[N-äthyl-β-piperidyl]-keton durch Reduktion mit Natriumamalgam in wäbr. Lösung (LIPP, WIDMANN, A. 409, 120). — Kp_{721} : 221—223°. — $C_9H_{19}ON + HCl + 3HgCl_2$. Tafeln. F: 121°. Leicht löslich in heißem Wasser.

3. *4-Oxy-2.6-dimethyl-piperidin* $C_7H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH(OH)-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH-CH_2-NH-CH-CH_2 \end{array}$ B. Aus Lutidon (S. 204) durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (EMMERT, D. R. P. 292871; C. 1916 II, 116; *Frdl.* 13, 863). — Kp: 225—230°.

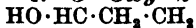
4-Oxy-1.2.6-trimethyl-piperidin $C_8H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH(OH)-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH-CH_2-N(CH_3)-CH-CH_2 \end{array}$ B. Aus N-Methyl-lutidon (S. 281) durch Behandeln mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (EMMERT, D. R. P. 292871; C. 1916 II, 117; *Frdl.* 13, 863). — Kp: 215—220°.

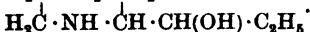
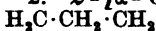
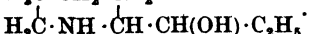
4. *2-[α-Oxy-propyl]-pyrrolidin, Äthyl-α-pyrrolidyl-carbinol* $C_7H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CH-CH(OH)-C_2H_5 \end{array}$ B. Aus 2-Propionyl-pyrrol durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (HESS, B. 46, 3124; BAYER & Co., D. R. P. 282456; C. 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 800). — Hygroskopische Nadeln. Beginnt bei 50° zu schmelzen (H., B. 46, 3124). Kp_{17} : 95—98°; Kp_{756} : 195—200° (H., B. 46, 3124; B. & Co., D. R. P. 282456). — Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 115—120° 1-Methyl-2-propionyl-pyrrolidin (S. 264) (H., B. 46, 4107; B. & Co., D. R. P. 287802; C. 1915 II, 1033; *Frdl.* 12, 800). Beim Erhitzen mit Formaldehyd und Ameisensäure in Wasser im Rohr auf 110—125° entsteht 1-Methyl-2-[α-oxy-propyl]-pyrrolidin (H., MERCK, UIBRIG, B. 48, 1905; B. & Co., D. R. P. 297847; C. 1917 II, 146; *Frdl.* 13, 860).

1-Methyl-2-[α-oxy-propyl]-pyrrolidin $C_8H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_2C-N(CH_3)-CH-CH(OH)-C_2H_5 \end{array}$ B. Aus 2-[α-Oxy-propyl]-pyrrolidin durch Behandeln mit Methyljodid in Äther (HESS, B. 46, 3125). Beim Erhitzen von 2-[α-Oxy-propyl]-pyrrolidin mit Formaldehyd und Ameisensäure in Wasser im Rohr auf 110—125° (H., MERCK, UIBRIG, B. 48, 1905; BAYER & Co., D. R. P. 297847; C. 1917 II, 146; *Frdl.* 13, 860). — Hygroskopische Nadeln. Beginnt bei 45° zu schmelzen; Kp_{717} : 190—195°; Kp_{17} : 92—95° (H.). Kp_{4-15} : 83°; schwerer löslich in heißem als in kaltem Wasser (H., M., U.; B. & Co.). — Pikrat $C_8H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154° (H., M., U.).

5. *2-[β-Oxy-propyl]-pyrrolidin, β-[α-Pyrrolidyl]-isopropylalkohol* $C_7H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CH-CH_2-CH(OH)-CH_3 \end{array}$ B. Aus β-[α-Pyrrolidyl]-isopropylalkohol beim Behandeln mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (HESS, B. 46, 3121; BAYER & Co., D. R. P. 283333; C. 1915 I, 927; *Frdl.* 12, 799). — Dickflüssiges Öl. Kp_{15} : 115—120°; leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln (H., B. 46, 3122; B. & Co., D. R. P. 283333). — Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 115—120° 1-Methyl-2-acetonpyrrolidin (H., B. 46, 4111; B. & Co., D. R. P. 287802; C. 1915 II, 1034; *Frdl.* 12, 800).

1-Methyl-2-[β-oxy-propyl]-pyrrolidin $C_8H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_2C-N(CH_3)-CH-CH_2-CH(OH)-CH_3 \end{array}$ B. Aus 2-[β-Oxy-propyl]-pyrrolidin bei Einw. von Methyljodid in Äther (HESS, B. 46, 3122). — Kp_{16} : 98—103°.

4. Oxy-Verbindungen $C_8H_{17}ON$.1. **5-Oxy-2-propyl-piperidin, Pseudoconhydrin** $C_8H_{17}ON =$ 

$$H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \quad (S. 4). \text{ Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, } M. 31, 413.$$
2. **2-[α -Oxy-propyl]-piperidin, Äthyl- α -piperidyl-carbinol** $C_8H_{17}ON =$ a) **Hochschmelzendes Äthyl- α -piperidyl-carbinol** $C_8H_{17}ON =$ 

α) **Rechtsdrehende Form des hochschmelzenden Äthyl- α -piperidyl-carbinols, Conhydrin** $C_8H_{17}ON =$

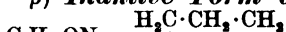
$$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$$

$$H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5 \quad (S. 5). \text{ Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, } M. 31, 413. [\alpha]_D^{20}: +7,1^\circ \text{ (Alkohol; } p = 5) \text{ (HESS, EICHEL, } B. 50, 1402). \text{ Elektrolytische Dissoziationskonstante } k \text{ bei } 18^\circ: \text{ ca. } 2 \times 10^{-4} \text{ (berechnet aus der elektrometrischen Titration mit Salzsäure) (v. WEISSE, MEYER-LÉVY, } J. Chim. phys. 14, 275).$$

N-Methyl-conhydrin $C_9H_{19}ON = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5N \cdot CH_3$. *B.* Aus Conhydrin durch Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und verd. Ameisensäure im Rohr auf $130\text{--}140^\circ$ (HESS, EICHEL, *B.* 50, 1402). — $K_{p_{10-20}}$: $102\text{--}103^\circ$ (H., *Et.*). $[\alpha]_D^{20}$: $-42,1^\circ$ (Wasser; $p = 6,6$); $[\alpha]_D^{20}$: $-39,4^\circ$ (Alkohol; $p = 11$) (H., *B.* 52, 980); $[\alpha]_D^{20}$: $-17,2^\circ$ (Schwefelsäure; $p = 10$) (H., *B.* 52, 979 Anm. 2). — Liefert beim Behandeln mit Chromtrioxyd in Eisessig linksdrehendes 2-Propionyl-piperidin (H., *Et.*; vgl. H., GRAU, *A.* 441 [1925], 112).

N.N-o-Xylylen-conhydriniumhydroxyd $C_{16}H_{25}O_3N =$

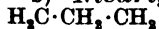
$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5N(OH) < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C_6H_5$. *B.* Das Bromid entsteht aus Conhydrin beim Kochen mit o-Xylylenbromid in alkoh. Kalilauge (SCHOLTZ, *B.* 44, 487). — Bromid. Sirup. Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{16}H_{24}N \cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). *F.*: 232° (Zers.).

 β) **Inaktive Form des hochschmelzenden Äthyl- α -piperidyl-carbinols**

$H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5 \quad (S. 6)$. *B.* Neben niedrigschmelzendem Äthyl- α -piperidyl-carbinol aus Äthyl- α -pyridyl-carbinol durch Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol (LAUTENSCHLÄGER, ONSAGER, *B.* 51, 604) sowie bei der Reduktion von Äthyl- α -pyridyl-keton mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Platin (HESS, *B.* 52, 988); die Trennung von dem niedrigschmelzenden Diastereoisomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Äther (H., *B.* 53 [1920], 137).

N-Methylderivat $C_9H_{19}ON =$ 

$H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus hochschmelzendem inaktivem Äthyl- α -piperidyl-carbinol durch Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und verd. Ameisensäure im Rohr auf $125\text{--}130^\circ$ (HESS, *B.* 52, 989). — Öl. $K_{p_{14}}$: $96\text{--}97^\circ$.

b) **Niedrigschmelzendes Äthyl- α -piperidyl-carbinol** $C_8H_{17}ON =$ 

$H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5 \quad (S. 7)$. *B.* Neben hochschmelzendem Äthyl- α -piperidyl-carbinol aus Äthyl- α -pyridyl-carbinol bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol (LAUTENSCHLÄGER, ONSAGER, *B.* 51, 604) sowie aus Äthyl- α -pyridyl-keton bei der Reduktion mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Platin (HESS, *B.* 52, 988); die Trennung von dem hochschmelzenden Diastereoisomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Äther (H., *B.* 53 [1920], 137). — *F.*: $67\text{--}68^\circ$ (H., *B.* 53, 137).

N-Methylderivat $C_9H_{19}ON =$ 

$H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus niedrigschmelzendem Äthyl- α -piperidyl-carbinol beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und verd. Ameisensäure im Rohr auf $125\text{--}130^\circ$ (HESS, *B.* 52, 989). — Öl. $K_{p_{15}}$: $91\text{--}101^\circ$ (H., *B.* 53 [1920], 137).

3. 2-[β -Oxy-propyl]-piperidin, Methyl- α -picecolyl-carbinol, Methyl- α -picecolyl-alkin $C_8H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \end{array}$

Sterisch nicht einheitliches, inaktives Methyl- α -picecolyl-carbinol
 $C_8H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 7). B. Aus Methyl- α -picecolyl-carbinol bei Einw. von Wasserstoff in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Platinmohr oder kolloidalem Platin (HESS, MEBCK, UIBRIG, B. 48, 1904; H., UI., EICHEL, B. 50, 348). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat auf 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin (H., UI., B. 50, 363). — Tafeln (aus Petroläther). $K_{p_{22-23}}$: 111° bis 117° (H., M., UI.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung 2-Acetonyl-piperidin (H., UI., B. 50, 1404; MEISENHEIMER, MAHLER, A. 462 [1928], 305, 313; H., LITTMANN, A. 494 [1932], 15). Beim Erhitzen mit Formaldehyd und Ameisensäure in Wasser im Rohr auf 140° erhält man das N-Methylderivat (s. u.) (H., UI., B. 50, 349); bei Einw. von 40%iger Formaldehyd-Lösung bei Zimmertemperatur entsteht eine Verbindung $C_9H_{17}ON$ (s. u.) (H., UI., B. 50, 1412; vgl. H., M., UI., B. 48, 1904); mit Formaldehyd-Lösung und Salzsäure im Rohr bei 137° bildet sich eine Verbindung $C_{10}H_{19}ON$ (s. u.) (H., UI., B. 50, 1409; vgl. H., CORLEIS, B. 54 [1921], 3013 Anm. 1). — $C_8H_{17}ON + HCl$. Tafeln (aus Alkohol + Aceton). F: 133° (H., UI., E.).

S. 7, Z. 11—10 v. u. statt „Methyl- α -pyridyl-carbinol (S. 50)“ lies „Methyl- α -picecolyl-carbinol (S. 56)“.

Verbindung $C_9H_{17}ON$, vielleicht nebenstehender Formel entsprechend (HESS, EICHEL, B. 50, 1408). — B. Aus Methyl- α -picecolyl-carbinol (s. o.) beim Behandeln mit 40%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung bei Zimmertemperatur (H., UI., B. 50, 1412; vgl. H., MEBCK, UIBRIG, B. 48, 1904). — $K_{p_{10}}$: 82—84°; $K_{p_{738}}$: 210° (geringe Zers.) (H., M., UI.); $K_{p_{23}}$: 108—111° (H., UI.). — Chloraurat. Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). Schmilzt bei 115—116° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 139° klar wird (H., M., UI.). — Pikrat $C_9H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 162—163° (H., UI.). Verbindung $C_{10}H_{19}ON$. Über die Konstitution kann vorläufig nichts ausgesagt werden (vgl. HESS, CORLEIS, B. 54 [1921], 3013 Anm. 1). — B. Aus Methyl- α -picecolyl-carbinol (s. o.) beim Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure im Rohr auf 137° (H., EICHEL, B. 50, 1409). — $K_{p_{23}}$: 103—107°. — Liefert beim Behandeln mit Kalilauge und Destillieren mit Wasserdampf eine Verbindung $C_9H_{17}ON$, deren Pikrat $C_9H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$ bei 192° bis 193° schmilzt (H., UI.). Bei Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat in Wasser entsteht Methyl- α -picecolyl-carbinol (H., UI.). — Pikrat $C_9H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 190° (H., UI.). — Pikrolonat $C_{10}H_{19}ON + C_{10}H_8O_8N_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 193° (H., UI.).

Hydroxymethylat der Verbindung $C_{10}H_{19}ON$, $C_{11}H_{23}O_2N = C_{10}H_{19}ON(CH_2) \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht aus der Verbindung $C_{10}H_{19}ON$ und Methyljodid in Methanol (HESS, EICHEL, B. 50, 1410). — $C_{11}H_{23}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

N-Methylderivat $C_9H_{19}ON = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5N \cdot CH_3$ (vgl. S. 8). Sterisch nicht einheitlich. — B. Aus Methyl- α -picecolyl-carbinol vom Schmelzpunkt 69—70° beim Erhitzen mit Formaldehyd und Ameisensäure in Wasser im Rohr auf 140° (HESS, UIBRIG, EICHEL, B. 50, 349). — $K_{p_{10}}$: 104—107°. Löslichkeit in Wasser: H., UI., E. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin (H., UI., B. 50, 361; MEISENHEIMER, MAHLER, A. 462 [1928], 310; H., LITTMANN, A. 494 [1932], 16). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid ein O-Acetyl-derivat $C_{11}H_{21}O_2N$ ($K_{p_{17}}$: 109—112°), beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein O-Benzoyl-derivat $C_{11}H_{23}O_2N$ ($K_{p_{18}}$: 176—178°) (H., UI., E.). — Pikrat $C_9H_{19}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 178° (H., UI., E.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther.

4. 2-Methyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-[2-methyl-piperidyl-(3)]-carbinol $C_8H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$

1.2-Dimethyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-[1.2-dimethyl-piperidyl-(3)]-carbinol $C_9H_{19}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_2) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 8). $K_{p_{718}}$: 224—226° (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 106). — $C_9H_{19}ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 148°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_{19}ON + HCl + 6HgCl_2$. Prismen (aus Wasser). F: 170—172°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_9H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 200° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

1-Äthyl-2-methyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-[1-äthyl-2-methyl-piperidyl-(3)]-carbinol $C_{10}H_{21}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot \dot{C}H \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 9). Kp_{722} : 234° bis 236° (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 129).

5. 2-Methyl-6-[β -oxy-äthyl]-piperidin, β -[6-Methyl-piperidyl-(2)]-äthylalkohol $C_8H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot \dot{C}H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \end{array}$

a) **Feste Form, α -Form** $C_8H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot \dot{C}H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \end{array}$ B. Neben

der flüssigen Form (s. u.) und anderen Produkten aus 2-Methyl-6-[β -oxy-äthyl]-pyridin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (LÖFFLER, REMMLER, B. 43, 2049; HESS, MERCK, UBRIG, B. 48, 1896). — Tafeln (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (BLASS, Z. Kr. 48, 43; Groth, Ch. Kr. 5, 714). F: 95–96° (L., R.), 99° (H., M., U.). Schwer löslich in kaltem Äther (H., M., U.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure [6-Methyl-piperidyl-(2)]-essigsäure (L., R.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 135° erhält man das Hydrojodid des 2-Methyl-6-[β -jod-äthyl]-piperidins (L., R.). Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 130° entsteht 2-Methyl-6-vinyl-piperidin (L., R.). 2-Methyl-6-[β -oxy-äthyl]-piperidin liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd und Ameisensäure in Wasser im Rohr auf 130–140° das N-Methylderivat (s. u.) (H., U., EICHEL, B. 50, 347). Beim Erhitzen mit salzsaurer Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 137–140° erhält man die α -Form des [1.6-Dimethyl-piperidyl-(2)]-acetaldehyds (S. 270) (H., M., U.). — Physiologisches Verhalten: L., R. — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Flocken. F: 104° (L., R.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 180–181° (L., R.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — Pikrat. Blättchen (aus Alkohol). F: 127° (L., R.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther.

O-Acetylderivat $C_{10}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot HC \cdot NH \cdot \dot{C}H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ B. Aus festem 2-Methyl-6-[β -oxy-äthyl]-piperidin bei Einw. von 1 Mol Acetanhydrid in Eisessig bei 0° (LÖFFLER, REMMLER, B. 43, 2058). — Flüssigkeit. Kp_{25} : 105–110°. — $C_{10}H_{19}O_2N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 118°.

N-Methylderivat $C_9H_{19}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot N(CH_3) \cdot \dot{C}H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \end{array}$ B. Aus festem 2-Methyl-6-[β -oxy-äthyl]-piperidin durch Erhitzen mit Formaldehyd, Ameisensäure und Wasser im Rohr auf 130–140° (HESS, UBRIG, EICHEL, B. 50, 347). — Kp_{18} : 114–118°. Löslich in Wasser.

N-Methyl-O-acetyl-derivat $C_{11}H_{21}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot N(CH_3) \cdot \dot{C}H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit Acetanhydrid (HESS, UBRIG, EICHEL, B. 50, 347). — Öl. Kp_{18} : 114–119°. Löst sich in Wasser leichter in der Kälte als in der Wärme.

O,N-Diacetylderivat $C_{12}H_{21}O_3N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot \dot{C}H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ B. Aus festem 2-Methyl-6-[β -oxy-äthyl]-piperidin beim Behandeln mit 2 Mol Acetanhydrid auf dem Wasserbad (LÖFFLER, REMMLER, B. 43, 2058). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{25} : 190–200°. — Liefert beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Salzsäure festes 2-Methyl-6-[β -oxy-äthyl]-piperidin.

b) **Flüssige Form, β -Form** $C_8H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot \dot{C}H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \end{array}$ B. Neben der festen Form (s. o.) und anderen Produkten aus 2-Methyl-6-[β -oxy-äthyl]-pyridin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (LÖFFLER, REMMLER, B. 43, 2049; HESS, MERCK, UBRIG, B. 48, 1896). — Dickflüssiges Öl. Kp_{22} : 115–117° (H., M., U.). — Liefert beim Erhitzen mit salzsaurer Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150° die β -Form des [1.6-Dimethyl-piperidyl-(2)]-acetaldehyds (S. 271) (H., M., U.). — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbes Krystallpulver. F: 99–100° (L., R.). — $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 198° bis 199° (L., R.). — Pikrat. Nadeln. F: 187° (L., R.).

6. **4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidin**, „Vinyl-diacetonalkamin“ $C_8H_{17}ON = H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$
 $CH_3 \cdot HC - NH - \dot{C}(CH_3)_3$

4-Benzoyloxy-2.2.6-trimethyl-piperidin, „O-Benzoyl-vinyl-diacetonalkamin“
 $H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$
 $C_{15}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot HC - NH - \dot{C}(CH_3)_3$

a) Feste Form, α -Form (S. 9). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (HARRIES, A. 417, 176). — Zur physiologischen Wirkung der Base und ihrer Salze, besonders des Hydrochlorids (β -Eucaïn), vgl. GROS, *Ar. Pth.* 62, 381; 63, 87; G., HARTUNG, *Ar. Pth.* 64, 69. — Nachweis von β -Eucaïn: PUTT, *C.* 1912 II, 1948. — Hydrochlorid. 1 Tl. löst sich in 27 Tln. heißem Wasser (HARRIES). Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: BERCELLER, SEINER, *Bio. Z.* 84, 98. — Nitrat. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 160° (unscharf) (HARRIES). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $2C_{15}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei 237° (HARRIES). — Pikrat. Gelbe Blättchen. F: 265° (HARRIES). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

b) Flüssige Form, β -Form. B. Aus dem salzsauren Salz der β -Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins beim Erhitzen mit Benzoylchlorid (HARRIES, A. 417, 177). — Öl. Erscheint in dicker Schicht rot. $Kp_{18,5}$: 188°. D_{20}^{25} : 1,0467. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $C_{15}H_{21}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Wasser, Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 259°. — Nitrat. Krystalle (aus Wasser). F: 214° (Zers.). Unlöslich in Alkohol. — $2C_{15}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 237° (Zers.). — Pikrat. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 240° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidin, „N-Methyl-vinyl-diacetonalkamin“
 $H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$
 $C_9H_{19}ON = CH_3 \cdot HC \cdot N(CH_3) \cdot \dot{C}(CH_3)_3$

a) Flüssige Form, α -Form (S. 10). B. Aus der α -Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins beim Erwärmen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung (HARRIES, A. 417, 178). — Kp: 218° bis 220°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 1.2.2.6-Tetramethyl-piperidon-(4) (H., A. 417, 167).

b) Feste Form, β -Form (S. 10). B. Aus der β -Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins beim Erwärmen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung (HARRIES, A. 417, 178). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 1.2.2.6-Tetramethyl-piperidon-(4) (H., A. 417, 167).

4-Benzoyloxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidin, „O-Benzoyl-N-methyl-vinyl-diacetonalkamin“ $C_{16}H_{23}O_2N = H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$
 $CH_3 \cdot HC - N(CH_3) - \dot{C}(CH_3)_3$

a) α -Form. B. Aus dem Hydrochlorid der α -Form des 4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidins beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 120° (HARRIES, A. 417, 179). — Hellgelbes Öl. Kp_{16} : 194—195°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $C_{16}H_{23}O_2N + HCl$. F: 192°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{16}H_{23}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 208° (Zers.). — Pikrat. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180—181°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

b) β -Form (S. 10). B. Aus dem Hydrochlorid der β -Form des 4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidins beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 120° (HARRIES, A. 417, 180). — Hellgelbes Öl. Kp_{15} : 195°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. F: 58°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Nitrat. Prismen. F: 163° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol. — $2C_{16}H_{23}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 218° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 213°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1-Nitroso-4-oxy-2.2.6-trimethyl-piperidin, „Vinyl-diacetonalkanitrosamin“
 $H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$
 $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot HC - N(NO) - \dot{C}(CH_3)_3$

a) Höhererschmelzende Form, α -Form. B. Aus der α -Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins beim Erwärmen mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (HARRIES, A. 417, 187). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 92°. Löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

b) Niedrigerschmelzende Form, β -Form. B. Aus der β -Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins beim Erwärmen mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (HARRIES, A. 417, 188). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 60°. Löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther.

7. **2-[α -Oxy-butyl]-pyrrolidin, Propyl- α -pyrrolidyl-carbinol** $C_8H_{17}ON =$
 H_2C-CH_2
 $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 2-Butyryl-pyrrol durch Reduktion mit Natrium
 in Alkohol (HESS, MEROZ, UEBIG, B. 48, 1902; H., UI., EICHEL, B. 50, 346 Anm. 1). —
 Nadeln (aus Petroläther). F: 61—62°; K_{P10} : 102—104° (H., M., UI.). — Gibt beim Erhitzen
 mit rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 2) und rotem Phosphor im Rohr auf 125—135°
 2-Butyl-pyrrolidin (H., B. 52, 1638). Beim Erhitzen mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung
 auf 125—130° erhält man 1-Methyl-2-butyryl-pyrrolidin (S. 272) (H., M., UI.); mit wäßr.
 Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Ameisensäure bei 105—110° entsteht 1-Methyl-
 2-[α -oxy-butyl]-pyrrolidin (H., UI., Er.). — Pikrat $C_8H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus
 Alkohol). Schmilzt bei 103° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 110° klar wird (H., M., UI.).

1-Methyl-2-[α -oxy-butyl]-pyrrolidin $C_8H_{19}ON =$
 H_2C-CH_2
 $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 2-[α -Oxy-butyl]-pyrrolidin beim Erwärmen
 mit wäßr. Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von Ameisensäure im Rohr auf 105—110° (HESS,
 UEBIG, EICHEL, B. 50, 346). — K_{P10} : 89—92°; schwer löslich in Wasser, leicht in organischen
 Lösungsmitteln (H., UI., Er.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in essigsaurer
 Lösung 2-Butyryl-pyrrolidin neben Hygrinsäure und Buttersäure (H., Er., UI., B. 50, 358).
 — Pikrat $C_8H_{19}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 113—114° (H., UI., Er.).
 Schwer löslich in Äther.

1-Methyl-2-[α -acetoxy-butyl]-pyrrolidin $C_{11}H_{21}O_3N =$
 H_2C-CH_2
 $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 1-Methyl-2-[α -oxy-butyl]-pyrrolidin
 beim Erhitzen mit Acetanhydrid (HESS, UEBIG, EICHEL, B. 50, 347). — K_{P10} : 94—97°.
 Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem, noch schwerer in heißem
 Wasser.

5. **4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin, Triacetonalkamin** $C_9H_{19}ON =$
 $H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2$
 $(CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_3$ (S. 12). B. Aus 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin beim Kochen
 mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (HARRIES, A. 417, 121).

4-Benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin, O-Benzoyl-triacetonalkamin
 $C_{16}H_{23}O_3N =$
 $H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2$
 $(CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_3$ (S. 12). B. Aus Triacetonalkamin und
 Benzoylchlorid in Pyridin (CLARKE, FRANCIS, B. 45, 2060). — Nadeln (aus verd. Alkohol).
 F: 97—98°. — Physiologische Wirkung des Lactats: CL., FR. — Hydrochlorid. F: 240°.
 Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Lactat $C_{16}H_{23}O_3N + C_3H_5O_3$. Schmilzt unscharf bei
 ca. 100°. Sehr leicht löslich in Wasser.

1-Benzoyl-4-benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin, O.N-Dibenzoyl-tri-
 acetonalkamin $C_{23}H_{27}O_3N =$
 $H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2$
 $(CH_3)_2C \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)_3$. B. Aus Triacetonalkamin
 beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkalilauge (CLARKE, FRANCIS, B.
 45, 2060). — Enthält nach dem Umlösen aus Alkohol 1 Mol Wasser. F: 200°.

1-Nitroso-4-oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_9H_{18}O_2N_2 =$
 $H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2$
 $(CH_3)_2C \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_3$. B. Beim Erwärmen von schwefelsaurem Triacetonalkamin in
 Wasser mit Kaliumnitrit (CLARKE, FRANCIS, B. 45, 2062). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol
 + Petroläther). F: 93°. — Liefert bei Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure Triacetonalkamin.

6. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{23}ON$.

1. **4-Oxy-2.2-dimethyl-6-isobutyl-piperidin, Isovalerdiacetonalkamin**
 $C_{11}H_{23}ON =$
 $H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2$
 $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_3$.

a) Niedrigerschmelzende Form (S. 13). Die Trennung von der höherschmelzenden
 Form erfolgt durch Überführung des bei der Reduktion von 2.2-Dimethyl-6-isobutyl-piperi-
 don-(4) erhaltenen Gemisches in die Hydrochloride; das Hydrochlorid der höherschmelzenden

Form kristallisiert, während das der niedrigerschmelzenden Form ölig ist (HARRIES, A. 417, 127). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65°.

b) Höherschmelzende Form (S. 13). Trennung von der niedrigerschmelzenden Form s. S. 195. — Hygroskopisch. F: 91—92° (HARRIES, A. 417, 127). Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Petroläther. — $C_{11}H_{23}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 215°.

2. 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-4-äthyl-piperidin $C_{11}H_{23}ON =$

$H_2C \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2$
 $(CH_3)_2C \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_2$. B. Aus 2.2.6.6-Tetramethyl-piperidon-(4) beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid in Äther (CLARKE, FRANCIS, B. 45, 2062). — Krystalle (aus Petroläther). F: 62°. Sehr leicht löslich in Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen des Hydrojodids entsteht das Hydrojodid des 2.2.6.6-Tetramethyl-4-äthyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridins. — $2C_{11}H_{23}ON + 2HI + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 195°.

2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON$.

1. 4-Oxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, 4-Oxy- Δ^3 -piperidein $C_5H_7ON =$

$H_2C \cdot C(OH) : CH$
 $H_2C \text{---} NH \text{---} CH_2$. Ist desmotrop mit γ -Piperidon (S. 262).

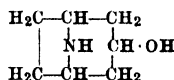
4-Methoxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $C_6H_{11}ON =$ $H_2C \cdot C(O \cdot CH_3) : CH$
 $H_2C \text{---} NH \text{---} CH_2$. B. Aus

4-Methoxy-pyridin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (KOENIGS, NEUMANN, B. 48, 960). — Kp_{11} : ca. 61—65°. Zieht aus der Luft Wasser und Kohlendioxyd an. — Liefert beim Abdampfen mit Salzsäure γ -Piperidon (S. 262). — $C_6H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Rote zersetzliche Krystalle.

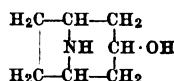
4-Phenoxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $C_{11}H_{13}ON =$ $H_2C \cdot C(O \cdot C_6H_5) : CH$
 $H_2C \text{---} NH \text{---} CH_2$. B. Aus

4-Phenoxy-pyridin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (KOENIGS, NEUMANN, B. 48, 960). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{13} : ca. 143—146°. — Liefert beim Abdampfen mit Salzsäure γ -Piperidon (S. 262).

2. 3-Oxy-nortropan, Nortropanol-(3) und Norpseudotropin $C_7H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.



a) Nortropanol-(3), Nortropin, Tropigenin $C_7H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel (S. 15). B. Aus Nor-I-hyoscyamin bei der Hydrolyse mit Barytwasser (CARR, REYNOLDS, Soc. 101, 957). Aus O-Acetyl-N-cyan-nortropan (S. 199) durch Kochen mit Salzsäure (Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 301870; C. 1918 I, 250; *Frdl.* 13, 854). — F: 161°; Kp : 233° (C., R.). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid im Rohr auf 195—205° Nortropan (S. 34) (HESS, B. 51, 1014). Das Hydrochlorid gibt mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur das Nitrit, beim Erwärmen auf dem Wasserbad Pseudonitrosotropigenin (s. u.), in warmer salzsaurer Lösung neben Pseudonitrosotropigenin geringe Mengen eines in Äther löslichen Produkts (Hydrat des Nitrosotropigenins?), das sich bei ca. 160° zersetzt (ODDO, CESARIS, G. 44 II, 219). — $C_7H_{13}ON + HNO_2$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). Wird bei ca. 100° gelb; F: 160° (ODDO, CESARIS, G. 44 II, 219; vgl. a. MERLING, A. 216, 346). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (O., C.; M.). Liefert beim Kochen mit verd. Essigsäure Pseudonitrosotropigenin (s. u.) (O., C.). — $C_7H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. F: 217° (C., R.). — Salz der Tropasäure. Krystalle (aus Wasser). F: 165° (C., R.).



Pseudonitrosotropigenin $C_7H_{13}O_2N_2$. B. Aus Nortropin-hydrochlorid und Natriumnitrit beim Eindampfen einer essigsaurer Lösung oder beim Erwärmen in salzsaurer Lösung (ODDO, CESARIS, G. 44 II, 221, 223). Beim Kochen von Nortropin-nitrit mit verd. Essigsäure (O., C., G. 44 II, 224). — Nadeln (aus Äther). F: 195—196°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Wasser. — Gegen Alkalien beständig. Beim Kochen mit Salzsäure erhält man Nortropin und andere Produkte. Zeigt keine Nitroso-Reaktionen.

Funktionelle Derivate des Nortropins.

A. Derivate des Nortropins, die nur durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

Tropasäure-nortropylester $C_{16}H_{21}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

a) [l-Tropasäure]-nortropylester, Nor-l-hyoscyamin („Pseudohyoscyamin“) $C_{16}H_{21}O_3N$ = $HNC_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ (S. 16). V. In der Wurzel von *Scopolia japonica* (CARR, REYNOLDS, Soc. 101, 946). In *Datura Metel* und *Datura meteloides* (C., R., Soc. 101, 950). — Gewinnung. Man trennt Nor-l-hyoscyamin von dem neben ihm in den Wurzeln von *Scopolia japonica* vorkommenden Hyoscyamin, indem man die ammoniakalische Lösung der Alkaloide zuerst mit Äther (Entfernung von Hyoscyamin) und dann mit Chloroform extrahiert; die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Krystallisation des Oxalats (C., R., Soc. 101, 952). — 1 g löst sich bei 14° in 270 cm³ Wasser, schwer löslich in Aceton. — Wird bei der Einw. von alkoh. Natronlauge zum Teil verseift, zum Teil zu Noratropin racemisiert. Gibt mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung ein in Äther lösliches Nitrosamin. Liefert mit Methyljodid in Methanol Hyoscyamin. — Wirkt nur ca. $\frac{1}{8}$ so stark mydriatisch wie Hyoscyamin (LAIDLAW, Soc. 101, 948). — $C_{16}H_{21}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 207°. — $2C_{16}H_{21}O_3N + H_2SO_4 + 3H_2O$. Nadeln (aus Aceton und Wasser). F: 249°. 1 g löst sich bei 15° in 5 cm³ Wasser. — Pikrat. Nadeln. F: 220°. — Oxalat $2C_{16}H_{21}O_3N + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Aceton und Wasser). F: 245—246°. 1 g löst sich bei 15° in 20 cm³ Wasser.

b) [dl-Tropasäure]-nortropylester, Noratropin $C_{16}H_{21}O_3N$ = $HNC_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Aus Nor-l-hyoscyamin durch Einw. von ca. 0,5 Mol alkoh. Natronlauge in der Kälte (CARR, REYNOLDS, Soc. 101, 955). — Krystalle (aus Aceton). F: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, schwerer in Äther, Aceton und Wasser. — Gibt mit Methyljodid in Methanol Atropin. — Wirkt nur ca. $\frac{1}{8}$ so stark mydriatisch wie Atropin (LAIDLAW, Soc. 101, 949). — $C_{16}H_{21}O_3N + H_2O$. F: 73°. — $C_{16}H_{21}O_3N + HCl$. Seidige Fasern (aus Alkohol und Aceton). F: 193°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Aceton. — $2C_{16}H_{21}O_3N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 257°. Löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton. — $C_{16}H_{21}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — Pikrat. Nadeln. F: 227°. — Oxalat $2C_{16}H_{21}O_3N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 247° bis 248°. 1 g löst sich bei 15° in 130 cm³ Wasser.

B. Derivate des Nortropins, die durch Veränderung am Stickstoff (bezw. am Stickstoff und am Hydroxyl) entstanden sind.

Tropanol-(3), Tropin $C_8H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel (S. 16). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: GOMPEL, HENRI, C. r. 156, 1542. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen von Tropin und Tropin-hydrochlorid und von Tropin in Natronlauge bei 10°, 25° und 50°: LUNDÉN, J. Chim. phys. 8, 331. Elektrolitische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,74 \times 10^{-4}$ (L.). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid im Rohr auf 195—200° Tropan (HESS, B. 51, 1013). Verhalten gegen konz. Schwefelsäure: WILLSTÄTTER, HUG, H. 79, 161. — Tropin wird nach Verfütterung an Kaninchen nur zum Teil wieder ausgeschieden, der Rest wird im Organismus verbrannt (HEFFTER, FICKEWIRTH, Bio. Z. 40, 46). Einfluß auf die Keimung von Samen: SIGMUND, Bio. Z. 62, 304.

Essigsäure-tropylester, Acetyltropin $C_{10}H_{17}O_2N$ = $CH_3 \cdot NC_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (S. 18). Liefert bei der Einw. von Bromcyan in Chloroform bei 65° O-Acetyl-N-cyan-nortropin (S. 199) (Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 301870; C. 1918 I, 250; Frdl. 13, 854).

Atropasäure-tropylester, Atropoyltropein, Apotropin (Atropamin) $C_{17}H_{21}O_3N$ = $CH_3 \cdot NC_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_5$ (S. 20). Quantitative Bestimmung der Absorption ultravioletter Strahlen durch Apotropin in alkoh. Lösung: GOMPEL, HENRI, C. r. 156, 1543. Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, M. 32, 120. — $C_{17}H_{21}O_3N + HCl$. Optisches Verhalten der Krystalle: B., M. 31, 413. — Sulfat. Optisches Verhalten der Krystalle: B., M. 31, 414.

Dimerer (?) Atropasäure-tropylester, dimeres (?) Atropoyltropein, Belladonnin ($C_{17}H_{21}O_2N$)₂ (S. 21). Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, M. 32, 123.

Mandelsäure-tropylester, Phenylglykolyt-tropein, „Homotropin“ $C_{16}H_{21}O_3N$ = $CH_3 \cdot NC_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ (S. 23). Optisches Verhalten der Krystalle von Homotropin und seinen Salzen: BOLLAND, M. 31, 414. Leitfähigkeitstimation: GOUBAU, C. 1914 II, 172. — Homotropin gibt ebenso wie Hyoscyamin, Atropin und Scopolamin mit Perhydrol-Schwefelsäure eine zuerst laubgrüne, dann olivgrüne und schließlich mißfarbig-braun-

grüne Färbung (WASICKY, *Fr.* 54, 393). Mikrochemische Reaktionen: B., *M.* 32, 121. Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Bromwasser und Brom-Kaliumbromid-Lösung: EDER, *C.* 1917 I, 448.

„Homatropinschwefelsäure“ $C_{18}H_{21}O_6NS = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot SO_3H$. B. Aus Homatropin und Schwefelsäuremonohydrat in Tetrachlorkohlenstoff (WILLSTÄTTER, HUG, *H.* 79, 157; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 247455; *C.* 1912 II, 164; *Frdl.* 11, 1022). — Blättchen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei ca. 240° (W., H.), 245° (H.-LA R.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (H.-LA R.). Reagiert neutral (H.-LA R.). — Ist gegen Permanganat beständig (W., H.; H.-LA R.). Spaltet beim Erwärmen mit Alkali Schwefelsäure ab (W., H.; H.-LA R.). — Physiologische Wirkung: TRENDLENBURG, *Ar. Pth.* 73, 130.

Tropasäure-tropylester, Tropoyltropein $C_{17}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$.

α) [*d*-Tropasäure]-tropylester, [*d*-Tropoyl]-tropein, *d*-Hyoscyamin $C_{17}H_{23}O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 24). $[\alpha]_D^{20} : +31,3^\circ$ (mit Schwefelsäure neutralisierte wäßr. Lösung; $c = 4$) (CARR, REYNOLDS, *Soc.* 97, 1332). — Physiologische Wirkung: CUSHNY, *C.* 1919 III, 644.

β) [*l*-Tropasäure]-tropylester, [*l*-Tropoyl]-tropein, *l*-Hyoscyamin, gewöhnlich Hyoscyamin schlechthin genannt $C_{17}H_{23}O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 24). V. Über den Alkaloidgehalt verschiedener Teile von Datura Stramonium, Datura fastuosa und Datura Metel indischer Herkunft vgl. ANDREWS, *Soc.* 99, 1872. — B. Aus Nor-*l*-hyoscyamin (*S.* 197) und Methyljodid in Methanol (CARR, REYNOLDS, *Soc.* 101, 954). — Sublimiert langsam bei 100° unter 0,1–3 mm Druck (GADAMER, *J. pr.* [2] 87, 392). $[\alpha]_D^{20} : -32,5^\circ$ (in mit Säure neutralisierter wäßr. Lösung; $c = 4$) (C., R., *Soc.* 97, 1331). Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen im Ultraviolett: DOBBIE, FOX, *Soc.* 103, 1194, 1195. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei $19^\circ : 1,9 \times 10^{-12}$ (aus konduktometrischen Titrationen ermittelt) (v. WEISSE, MEYER-LÉVY, *J. Chim. phys.* 14, 276). — Zur Umwandlung in Atropin beim Erhitzen vgl. GA., *J. pr.* [2] 87, 391. Geschwindigkeit der Racemisierung durch Natronlauge: HERZ, *C.* 1911 II, 67. — Einfluß des Hydrobromids auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* 62, 306. — Hyoscyamin gibt ebenso wie Atropin, Homatropin und Scopolamin mit Perhydrol-Schwefelsäure eine Färbung, die zuerst laubgrün ist, dann olivgrün und schließlich schmutzig braungrün wird (WASICKY, *Fr.* 54, 393). Gibt ebenso wie Atropin und Scopolamin beim Erwärmen mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in Schwefelsäure eine rote bis violettrote Färbung (W.). Mikrochemischer Nachweis mit Brom-Kaliumbromid-Lösung: EDER, *C.* 1917 I, 448; mit Zinkchloridjodid: TUNMANN, *C.* 1917 I, 701. — Hydrobromid. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 414. — Sulfat. Optisches Verhalten der Krystalle: B. — Pikrat. Tafeln. *F.*: $165-166^\circ$ (CARR, REYNOLDS, *Soc.* 101, 958). — Salz der [*d*-Campher]- β -sulfonsäure $C_{17}H_{23}O_3N + C_{10}H_{16}O_4S$. $[\alpha]_D^{20} : -5,3^\circ$ (Wasser; $c = 20$), $-8,4^\circ$ (Wasser; $c = 4$); dreht in Chloroform-Lösung nach rechts (C., R., *Soc.* 97, 1332).

γ) [*dl*-Tropasäure]-tropylester, [*dl*-Tropoyl]-tropein, Atropin $C_{17}H_{23}O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 27). B. Aus Noratropin und Methyljodid in Methanol (CARR, REYNOLDS, *Soc.* 101, 956). — Sublimiert im Vakuum bei $93-110^\circ$ (EDER, *C.* 1913 II, 91). Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 414; WRIGHT, *Am. Soc.* 38, 1655. Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen im Ultraviolett: DOBBIE, FOX, *Soc.* 103, 1194; GOMPEL, HENRI, *C. r.* 156, 1542. Quantitative Bestimmung der Absorption ultravioletter Strahlen durch Atropin in alkoh. Lösung: G., H. Nach GORI (*C.* 1914 I, 1378) lösen 100 Tle. Tetrachlorkohlenstoff bei 20° 1,76 Tle. Atropin. Löslichkeit in Glycerin-Borsäure: BARONI, BORLINETTO, *C.* 1911 II, 93. Bei 20° lösen 100 Tle. Diäthylamin 67, 100 Tle. Anilin 34, 100 Tle. Piperidin 114 und 100 Tle. Pyridin 73 Tle. Atropin (SCHOLTZ, *Ar.* 250, 423). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei $17^\circ : 1,7 \times 10^{-12}$ (aus konduktometrischen Titrationen ermittelt) (v. WEISSE, MEYER-LÉVY, *J. Chim. phys.* 14, 276, 280). Leitfähigkeitstiteration: GOUBAU, *C.* 1914 II, 172. — Atropin gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgenden Neutralisieren mit verd. Ammoniak Atropinschwefelsäure (*S.* 199) (WILLSTÄTTER, HUG, *H.* 79, 155; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 247455; *C.* 1912 II, 164; *Frdl.* 11, 1022); dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf Atropinsulfat in Tetrachlorkohlenstoff bei -20° (H.-LA R., D. R. P. 247457; *C.* 1912 II, 164; *Frdl.* 11, 1025).

Über die Giftigkeit von Atropin vgl. TRAUBE, *Bio. Z.* **42**, 481; HEFFTER, *Bio. Z.* **40**, 48; WILLBERG, *Bio. Z.* **48**, 165; **66**, 389. Verhalten im tierischen Organismus: FLEISCHMANN, *Ar. Pth.* **62**, 518; HEFFTER, *Bio. Z.* **40**, 36; METZNER, *Ar. Pth.* **68**, 110; SCHINZ, *Ar. Pth.* **81**, 193; v. OETTINGEN, *Ar. Pth.* **83**, 381; KELEMEN, *Bio. Z.* **89**, 338. Einfluß auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 304.

Schüttelt man eine äther. Lösung von Atropin mit etwas trockenem Schwefel und leitet Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit ein, so entsteht ein gelber Niederschlag (JORISSEN, *C.* **1911** II, 1383). Atropin gibt ebenso wie Hyoscyamin, Homatropin und Scopolamin mit Perhydrol-Schwefelsäure eine Färbung, die zuerst laubgrün ist, dann olivgrün und schließlich schmutzig braungrün wird (WASICKY, *Fr.* **54**, 393). Gibt ebenso wie Hyoscyamin und Scopolamin beim Erwärmen mit p-Dimethylamino-benzaldehyd in Schwefelsäure eine rote bis violettrote Färbung (W.). Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Bromwasser und Brom-Kaliumbromid-Lösung: EDER, *C.* **1917** I, 448; mit 0,1n-Jod-Lösung: PUTT, *C.* **1912** II, 1948; mit Zinkchloridjodid: TUNMANN, *C.* **1917** I, 701. — Titrimetrische Bestimmung mit Säure in Gegenwart von Methylrot als Indicator: VAN ITALLIE, *C.* **1917** I, 1156. Quantitative Bestimmung durch Titration des salzsauren Salzes nach VOLHARD: ELVOVE, *Am. Soc.* **32**, 137. Gravimetrische Bestimmung mit Kieselwolframsäure: JAVILLIER, *C.* **1910** II, 885; **1911** I, 430; TAIGNER, *Fr.* **58**, 347; RASMUSSEN, *C.* **1917** II, 84. Trennung von Strychnin und Brucin: FULLER, *C.* **1910** II, 1955.

Salze. Optisches Verhalten der Krystalle einiger Salze des Atropins: BOLLAND, *M.* **31**, 413. — $2C_{17}H_{23}O_3N + H_2SO_4 + H_2O$. Über die Reinheit von Atropinsulfat des Handels vgl. DOTT, *C.* **1912** I, 1915. Ziemlich leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 247455; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1022). Über das „Tanzen“ von Atropinsulfat auf Wasser vgl. GEPPERT, *C.* **1919** I, 684. Adsorption an Kohle, Stärke, Calciumcarbonat, Talcum, Bariumsulfat und koagulierte Eiereiweiß: BERZELLER, CSÁKI, *Bio. Z.* **53**, 248. Beeinflussung der Oberflächenspannung wäßr. Atropinsulfat-Lösungen durch Basen: B., Cs., *Bio. Z.* **53**, 239; durch Salze: B., *Bio. Z.* **66**, 182. — $4C_{17}H_{23}O_3N + SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O + 4H_2O$. Amorpher Niederschlag. Verliert bei 120° $4H_2O$ (JAVILLIER, *C.* **1910** II, 885; vgl. TAIGNER, *Fr.* **58**, 347).

„Atropinschwefelsäure“ $C_{17}H_{23}O_6NS = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_3H$. B. Aus Atropin oder Atropinsulfat beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Neutralisieren mit verd. Ammoniak (WILLSTÄTTER, HUG, *H.* **79**, 155; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 247455; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1022) oder durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf Atropinsulfat in Tetrachlorkohlenstoff bei -20° (H.-LA R., D. R. P. 247457; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1025). — Prismen (aus Wasser). F: $238-239^\circ$ (Zers.) (W., H.; H.-LA R.). 100 cm³ Wasser lösen bei 30° 1,0 g, bei 15° 0,5 g Atropinschwefelsäure (W., H.); unlöslich in Alkohol (W., H.; H.-LA R.). Leicht löslich in verd. Säuren und verd. Ammoniak. — Ist gegen Permanganat beständig. Addiert kein Brom. Geht bei der Einw. von Alkali in Apotropin über (W., H., *H.* **79**, 149; H.-LA R.). Gibt in stark salpetersaurer Lösung mit Bariumsalzen erst bei längerem Kochen Bariumsulfat. — Physiologische Wirkung: TRENDLENBURG, *Ar. Pth.* **73**, 119.

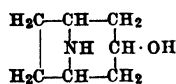
[dl-Tropoyl]-tropein-hydroxymethylat, Atropin-hydroxymethylat, N-Methyl-atropiniumhydroxyd $C_{18}H_{27}O_4N = (HO)(CH_3)_2NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ (*S.* **34**). B. Das methylschweflige Salz entsteht aus Atropin und Dimethylsulfid in Methanol im Rohr bei 100° (GERBER, D. R. P. 228204; *C.* **1910** II, 1639; *Frdl.* **10**, 1224). — $C_{18}H_{26}O_3N \cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: ca. 220° (G.). Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 413. — $2C_{18}H_{26}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus verd. Alkohol) (G.). — Methylschwefligsaures Salz. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Äther) (G.). Leicht löslich in Alkohol. Gibt in wäßr. Lösung mit Kaliumbromid bezw. -nitrat das Bromid bezw. Nitrat.

Anhydrid des Schwefelsäureesters $C_{18}H_{25}O_6NS = (CH_3)_2NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O$.

B. Aus N-Methyl-atropiniumsulfat bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (WILLSTÄTTER, HUG, *H.* **79**, 158; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 247456; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1023) oder aus N-Methyl-atropiniumjodid und Chlorsulfonsäure in Tetrachlorkohlenstoff (H.-LA R., D. R. P. 247457; *C.* **1912** II, 164; *Frdl.* **11**, 1025). — Blättchen mit $4H_2O$ (aus Wasser). F: $223-225^\circ$ (W., H.; H.-LA R.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — Physiologische Wirkung: TRENDLENBURG, *Ar. Pth.* **73**, 133.

O-Acetyl-N-cyan-nortropin $C_{16}H_{14}O_2N_2 = NC \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus Acetyl-tropin (*S.* **197**) und Bromcyan in Chloroform bei 65° (Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 301870; *C.* **1918** I, 250; *Frdl.* **13**, 854). — Krystalle. F: 96° . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Beim Kochen mit 10%iger Salzsäure entsteht Nortropin.

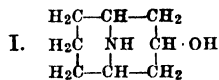
b) **Norpseudotropanol - (3), Norpseudotropin, Pseudotropigenin** $C_7H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.



Benzoesäure-pseudotropylester, Benzoylpseudotropein, Tropacocain $C_{15}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (S. 39). Mikrochemischer Nachweis mit Natriumperchlorat: DENIGÈS, *C.* 1917 II, 648; über weitere mikrochemische Reaktionen vgl. GRUTTERINK, *Fr.* 51, 209. Unterscheidung von Cocain mit Hilfe von Kaliumpermanganat: HANKIN, *C.* 1911 I, 1161. — $C_{15}H_{19}O_3N + HCl$. Beeinflussung der Oberflächenspannung wäBr. Lösungen durch Kalilauge: BERCZELLER, SEINER, *Bio. Z.* 84, 96.

3. Oxy-Verbindungen $C_8H_{15}ON$.

1. **3-Oxy-granatolin, Granatolin und Pseudogranatolin** $C_8H_{15}ON$, Formel I.



a) **Granatolin** $C_8H_{15}ON$, Formel I.

N-Methyl-granatolin $C_9H_{17}ON = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot OH$ (S. 41). *B.* Durch Reduktion von N-Methyl-granatolin (Pseudopelletierin) mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bei 0° (WERNER, *Am. Soc.* 40, 671).

dl-Mandelsäureester des N-Methyl-granatolins $C_{17}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N-Methyl-granatolin mit dl-Mandelsäure und Salzsäure auf dem Wasserbad (WERNER, *Am. Soc.* 40, 672). — $C_{17}H_{23}O_3N + HBr$. Krystalle (aus Alkohol). F: 229° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

dl-Tropasäureester des N-Methyl-granatolins $C_{18}H_{25}O_3N = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von N-Methyl-granatolin mit dl-Tropasäure und Salzsäure auf dem Wasserbad (WERNER, *Am. Soc.* 40, 672). — $C_{18}H_{25}O_3N + HBr$. Krystallpulver (aus Alkohol). F: 233° (unkorr.). Löslich in Wasser und heißem Alkohol.

b) **Pseudogranatolin** $C_8H_{15}ON$, Formel I (S. 42). — $C_8H_{15}ON + HNO_2$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 215—216° (Zers.) (ODDO, CESARIS, *G.* 44 II, 225). Liefert beim Kochen mit verd. Essigsäure N-Nitroso-pseudogranatolin.

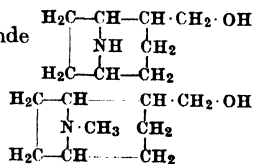
N-Methyl-pseudogranatolin $C_9H_{17}ON = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot OH$ (S. 42). Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure auf ca. 180° N-Methyl-granatolin (WILLSTÄTTER, WÄSER, *B.* 44, 3431).

dl-Tropasäureester des N-Methyl-pseudogranatolins $C_{18}H_{25}O_3N = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von N-Methyl-pseudogranatolin mit dl-Tropasäure in Gegenwart von Salzsäure auf dem Wasserbad (WERNER, *Am. Soc.* 40, 673). — $C_{18}H_{25}O_3N + HBr$. Krystalle (aus Alkohol). F: 220° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

N-Nitroso-pseudogranatolin $C_8H_{14}O_2N_2 = ON \cdot NC_8H_{13} \cdot OH$ (S. 42). Das Hydrat ist löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Petroläther (ODDO, CESARIS, *G.* 44 II, 226).

Verbindung $C_{10}H_{18}O_2N_2$. *B.* Aus N-Nitroso-pseudogranatolin bei der Einw. von Äthyljodid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (ODDO, CESARIS, *G.* 44 II, 227). — Prismen (aus Äther). F: 65—67°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther. — Geht beim Kochen mit verd. Alkalilauge in N-Nitroso-pseudogranatolin über.

2. **2-Oxymethyl-nortropan** $C_8H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.



2-Oxymethyl-tropan, Homotropin $C_9H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der beiden stereoisomeren Formen des Tropan-carbonsäure-(2)-äthylesters mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* 51, 241; Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 296742; *C.* 1917 I, 612; *Frdl.* 13, 856). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85° (v. B., M.; Chem. W. G.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (v. B., M.; Chem. W. G.). $[\alpha]_D^{20} = +22,5^\circ$ (Alkohol; c = 6) (v. B., M.; vgl. Chem. W. G.). — $C_9H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 192° (v. B., M.), 210° (Chem. W. G.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (v. B., M.; Chem. W. G.). — $C_9H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 191° (v. B., M.). — Pikrat $C_9H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209° (v. B., M.).

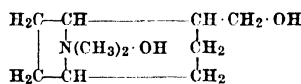
Benzoesäure-homotropylester, Benzoylhomotropin $C_{16}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Homotropin beim Erwärmen mit Benzoylchlorid in Chloroform auf dem Wasserbad (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* 51, 242; Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 299806; *C.* 1917 II, 510; *Frdl.* 13, 857). — Chloraurat. Nadeln (aus Wasser). F: 161°

(v. B., M.; Chem. W. G.). — $2C_{17}H_{23}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelber amorpher Niederschlag. F: 201° (v. B., M.), 202° (Chem. W. G.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (v. B., M.; Chem. W. G.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (v. B., M.; Chem. W. G.).

dl - Mandelsäure - homotropylester $C_{17}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. B. Durch Eindampfen von Homotropin mit dl-Mandelsäure und Salzsäure und Erhitzen des Rückstandes im Vakuum auf 150° (v. BRAUN, MÜLLER, B. 51, 244; Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 299806; C. 1917 II, 510; Frdl. 13, 857). Durch Erwärmen von salzsaurem Homotropin mit Acetylmandelsäurechlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit warmem Wasser (v. B., M.). — Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (Chem. W. G.). — $2C_{17}H_{23}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. F: 192° (v. B., M.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Chem. W. G.).

dl-Tropasäure - homotropylester $C_{18}H_{25}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Man erwärmt salzsaures Homotropin mit Acetyl-dl-tropasäurechlorid (nicht näher beschrieben) auf dem Wasserbad und behandelt das Reaktionsprodukt mit warmem Wasser (v. BRAUN, MÜLLER, B. 51, 243; Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 299806; C. 1917 II, 510; Frdl. 13, 857). — Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Wasser (v. B., M.; Chem. W. G.). — Wirkt mydriatisch (Chem. W. G.; WICHURA, C. 1919 I, 765). — $2C_{18}H_{25}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. F: 192° (v. B., M.; Chem. W. G.). Schwer löslich in Wasser.

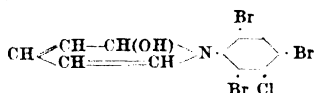
Homotropin-hydroxymethylat $C_{16}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{16}H_{20}ON \cdot I$. Schmilzt nicht beim Erhitzen bis auf 300° (v. BRAUN, MÜLLER, B. 51, 241). Schwer löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{20}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 238°. — Chloroplatinat. Rote Krystalle. F: 183°.



3. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON$.

1. 2-Oxy-1,2-dihydro-pyridin $C_6H_7ON = \begin{array}{c} HC \cdot CH : CH \\ | \\ HC \cdot NH \cdot CH \cdot OH \end{array}$

1-[3-Chlor-2,4,6-tribrom-phenyl]-2-oxy-1,2-dihydro-pyridin $C_{11}H_7ONClBr_3$, s. nebenstehende Formel. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. S. 73.



2. 2-[β-Oxy-äthyl]-pyrrol, β-[α-Pyrrol]-äthylalkohol $C_6H_9ON = HC-CH$

$HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Äthylenoxyd in siedendem Äther + Benzol (HESS, MERCK, UBRIG, B. 48, 1892). — Kp_{16} : 138—142° (Zers.); siedet im Hochvakuum bei 95—99°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Toluol, unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft allmählich braun. Liefert bei der Hydrierung in Eisessig bei Gegenwart von Platinrohr β-[α-Pyrrolidyl]-äthylalkohol.

3. 2-[β-Oxy-propyl]-pyrrol, β-[α-Pyrrol]-isopropylalkohol $C_7H_{11}ON = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \end{array}$

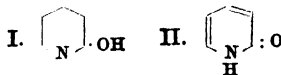
B. Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Propylenoxyd in Äther (HESS, B. 46, 3117; BAYER & Co., D. R. P. 279197; C. 1914 II, 1136; Frdl. 12, 798). — Kp_{15} : 139—140° (H.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Wasser (B. & Co.; vgl. H.). — Geht beim Aufbewahren an der Luft in einen roten Sirup über (H.). Liefert bei der Hydrierung in Eisessig bei Gegenwart von Platinrohr β-[α-Pyrrolidyl]-isopropylalkohol (H.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Rohr auf 110° erhält man 2-Propyl-pyrrol (H.).

1-Methyl-2-[β-oxy-propyl]-pyrrol $C_8H_{13}ON = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \\ HC \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \end{array}$. B.

Aus der Kaliumverbindung des 2-[β-Oxy-propyl]-pyrrols durch Erwärmen mit Methyljodid in Toluol (HESS, B. 46, 3119). — Kp_{15} : 116—117°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser.

4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$.1. Oxy-Verbindungen C_5H_5ON .

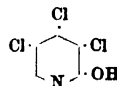
1. **2-Oxy-pyridin** bzw. **2-Oxo-1,2-dihydro-pyridin**, **Pyridon** - (2), α -**Pyridon** C_5H_5ON , Formel I bzw. II (S. 43). B. Durch Diazotieren von 2-Amino-pyridin in bromwasserstoffsaurer, salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung und Erhitzen der Diazoniumsalz-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, *Ж.* 47, 1580; *C.* 1916 II, 228). Beim Erhitzen von 6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2) auf ca. 285° (E. FISCHER, HESS, STAHLSCHEIDT, *B.* 45, 2460). — Über allotrope Modifikationen vgl. WILLIAMS, *J. biol. Chem.* 25, 441; 29, 504; HARDEN, ZILVA, *Biochem. J.* 11, 172. — Verbindung mit Quecksilberchlorid. F: 193—195° (korr.) (F., H., St.).



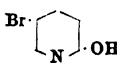
2-Äthoxy-pyridin $C_7H_9ON = NC_5H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (S. 44). B. Durch Diazotieren von 2-Amino-pyridin mit Natriumnitrit in siedender alkoholischer Schwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, *Ж.* 47, 1581; *C.* 1916 II, 228). — Kp₇₃₀: 155—157°. — Pikrat $C_7H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 133—134°.

2-Phenoxy-pyridin $C_{11}H_9ON = NC_5H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. B. Aus Natrium-pyridin-isodiazotat-(2) und Phenol bei 50—80° (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 50, 510; *C.* 1923 III, 1021). — F: 46° bis 48°. Kp: 277—277,5° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und Säuren, unlöslich in Wasser und Alkalien. — $2C_{11}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. F: 175—177° (Zers.).

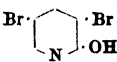
3.4.5-Trichlor-2-oxy-pyridin (3.4.5-Trichlor-pyridon-(2)) $C_5H_2ONCl_3$, s. nebenstehende Formel (S. 44). F: 226—227° (SELL, *Soc.* 101, 1947). — Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 180° 3.5-Dichlor-2.4-dioxy-pyridin (S., *Soc.* 101, 1949).



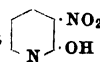
5-Brom-2-oxy-pyridin (5-Brom-pyridon-(2)) C_5H_4ONBr , s. nebenstehende Formel. B. Durch Diazotieren von 5-Brom-2-amino-pyridin mit Natriumnitrit und Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, *Ж.* 50, 486; *C.* 1923 III, 1021). — Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 177—178°. Schwer löslich in Äther. Leicht löslich in verd. Alkalien und konz. Säuren, schwer in verd. Säuren.



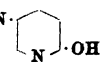
3.5-Dibrom-2-oxy-pyridin (3.5-Dibrom-pyridon-(2)) $C_5H_3ONBr_2$, s. nebenstehende Formel (S. 45). B. Durch Diazotieren von 3.5-Dibrom-2-amino-pyridin mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, *Ж.* 50, 492; *C.* 1923 III, 1021). — F: 207—208°. Leicht löslich in verd. Säuren.



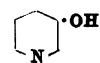
3-Nitro-2-oxy-pyridin (3-Nitro-pyridon-(2)) $C_5H_4O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Diazotieren von 3-Nitro-2-amino-pyridin mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Erhitzen der Diazoniumsalz-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, *Ж.* 50, 475; *C.* 1923 III, 1020). — Nadeln (aus Wasser). F: 224°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Alkalien.



5-Nitro-2-oxy-pyridin (5-Nitro-pyridon-(2)) $C_5H_4O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Diazotieren von 5-Nitro-2-amino-pyridin mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 46, 1240; *C.* 1915 I, 1066). — Bläugelbe Nadeln (aus Wasser). F: 184°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in verd. Alkalilauge.



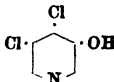
5-Nitro-2-äthoxy-pyridin $C_7H_8O_3N_2 = NC_5H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Aus der Silberverbindung des 5-Nitro-2-oxy-pyridins und Äthyljodid in Äther (TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, *Ж.* 50, 481; *C.* 1923 III, 1020). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 72°. Unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 5-Amino-2-äthoxy-pyridin.

2. 3-Oxy-pyridin C_5H_5ON , s. nebenstehende Formel.

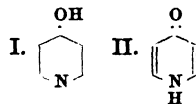
3-Oxy-pyridin-hydroxyphenylat, 1-Phenyl-3-oxy-pyridinium-hydroxyd $C_{11}H_{11}O_2N = (HO)(C_6H_5)NC_5H_4 \cdot OH$ (S. 47). — Chlorid $C_{11}H_{10}ON \cdot Cl + H_2O$. Gelbliche Stäbchen. F: 111° (ISMAILSKI, *Ж.* 50, 199; *C.* 1923 III, 1357). Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 210°. — Jodid $C_{11}H_{10}ON \cdot I$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. — Perchlorat. Schmilzt wasserfrei bei 154°.

1-[4-Jod-phenyl]-3-oxy-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{10}O_2NI = (HO)(C_6H_4I)NC_5H_4 \cdot OH$. B. Das Chlorid entsteht aus dem Hydrochlorid des 1-[4-Jod-anilino]-pentadien-(1.3)-ol-(4)-al-(5)-[4-jod-anils] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 332) beim Behandeln mit Wasserdampf (ISMAILSKI, *Ж.* 50, 200; *C.* 1923 III, 1357). — Chlorid. F: 108—109,5°; schmilzt nach dem Trocknen (im Vakuum bei 100°) bei ca. 200°. — Saures Sulfat. Gelbliche Blättchen. F: 147°.

4.5-Dichlor-3-oxy-pyridin $C_5H_3ONCl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4.5(oder 3.4)-Dichlor-3(oder 5)-oxy-pyridin-carbonsäure-(2) (SELL, *Soc.* 99, 1681). — Nadeln (aus Wasser). Sublimierbar.



3. 4-Oxy-pyridin bzw. 4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin, Pyridon-(4), γ -Pyridon C_5H_5ON , Formel I bzw. II (S. 48). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol oder mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr 4-Oxy-piperidin (EMMERT, DORN, *B.* 48, 688; *E.*, D. R. P. 292456; *C.* 1916 II, 41; *Frdl.* 13, 862).

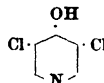


4-Methoxy-pyridin $C_6H_7ON = NC_5H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (S. 49). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Piperidin und wenig 4-Methoxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin (KOENIGS, NEUMANN, *B.* 48, 959).

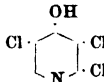
4-Propyloxy-pyridin $C_8H_{11}ON = NC_5H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Erhitzen von 4-Chlor-pyridin mit Natriumpropylat in Propylalkohol im Rohr auf 150° (KOENIGS, NEUMANN, *B.* 48, 958). — Kp₇₄₂: 218—220°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, merklich löslich in Wasser. — $C_8H_{11}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 156—157°. — $C_8H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 147—150°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $2C_8H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Ockergelbe Prismen. F: 192—195°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Pikrat $C_8H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 120° bis 124°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

4-Phenoxy-pyridin $C_{11}H_9ON = NC_5H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von 4-Chlor-pyridin mit Natriumphenolat in konzentrierter wäßrig-alkalischer Lösung im Rohr auf 150° (KOENIGS, NEUMANN, *B.* 48, 959). — F: 45—46°. Kp₇₆₀: 277—279° (geringe Zers.). Kp₁₀: 134—136°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Piperidin und wenig 4-Phenoxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin. — $C_{11}H_9ON + HCl$. F: 177—178°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_9ON + H_2CrO_4$. Orangefarben. F: 130° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{11}H_9ON + HCl + AuCl_3$. Gelb. F: 159—162°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $2C_{11}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarben. F: 196—197°. Mäßig löslich in Wasser.

3.5-Dichlor-4-oxy-pyridin (3.5-Dichlor-pyridon-(4)) $C_5H_3ONCl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3.5-Dichlor-4-oxy-pyridin-carbonsäure-(2) durch Erhitzen auf ca. 300° (SELL, *Soc.* 99, 1682). Aus 3.5-Dichlor-4-amino-pyridin durch Erwärmen mit Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure auf dem Wasserbad (S., *Soc.* 99, 1684). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). Leicht löslich in Alkalien.

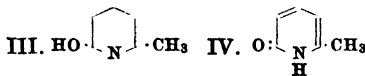


2.3.5-Trichlor-4-oxy-pyridin (2.3.5-Trichlor-pyridon-(4)) $C_5H_2ONCl_3$, s. nebenstehende Formel (S. 49). Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 180° 3.5-Dichlor-2.4-dioxy-pyridin (SELL, *Soc.* 101, 1949).

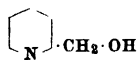


2. Oxy-Verbindungen C_6H_7ON .

1. 6-Oxy-2-methyl-pyridin, α' -Oxy- α -picolin bzw. 6-Oxo-2-methyl-1.6-dihydro-pyridin, 2-Methyl-pyridon-(6) C_6H_7ON , Formel III bzw. IV (S. 49). B. Durch Diazotieren von 6-Amino-2-methyl-pyridin mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung (SEIDE, *Ж.* 50, 540; *C.* 1923 III, 1022). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine orangefarbene Färbung. — Pikrat $C_6H_7ON + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser, Alkohol und Essigester). F: 149,5—150°. Sehr leicht löslich in Aceton.



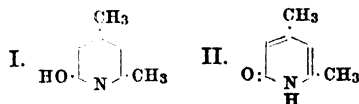
2. 2-Oxymethyl-pyridin, ω -Oxy- α -picolin, α -Pyridylcarbinol C_6H_7ON , s. nebenstehende Formel. B. Aus α -Pyridinaldehyd bei der Einw. von 50%iger Kalilauge (HARRIES, LÉNART, *A.* 410, 107). — Riecht pyridinartig. Dickflüssiges Öl. Kp₁₀₋₁₇: 112—113°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — $2C_6H_7ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (Zers.). Leicht



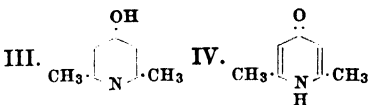
löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_6H_7ON + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Kristalle (aus Alkohol). F: 159°. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

3. Oxy-Verbindungen C_7H_9ON .

1. **6-Oxy-2,4-dimethyl-pyridin, α' -Oxy- α,γ -lutidin** bzw. **6-Oxo-2,4-dimethyl-1,6-dihydro-pyridin, 2,4-Dimethyl-pyridon-(6)** C_7H_9ON , Formel I bzw. II (S. 51). B. Aus 6-Oxy-2,4-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3,5) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (KIRPAL, REIMANN, M. 38, 255). — $C_7H_9ON + HCl + H_2O$. Prismen (aus Salzsäure). F: 127° (SIMONSEN, NAYAK, Soc. 107, 795). — Pikrat $C_7H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 155—156° (S., N.).

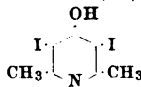


2. **4-Oxy-2,6-dimethyl-pyridin, γ -Oxy- α,α' -lutidin** bzw. **4-Oxo-2,6-dimethyl-1,4-dihydro-pyridin, 2,6-Dimethyl-pyridon-(4)**, C_7H_9ON , Formel III bzw. IV (S. 53). B. Durch Erhitzen von 2,6-Dimethyl-pyron-(4) mit konzentriertem wäbrigem Ammoniak im Rohr auf 100° (SKRAUP, PRIGLINGER, M. 31, 367). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 4-Oxy-2,6-dimethyl-piperidin (EMMERT, D. R. P. 292871; C. 1916 II, 116; Frdl. 13, 863).

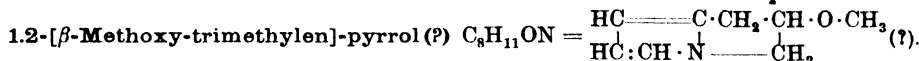


4-Methoxy-2,6-dimethyl-pyridin $C_8H_{11}ON = NC_5H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$ (S. 53). B. Aus dem Perchlorat $[C_8H_{11}O_2]ClO_4$ [s. bei 2,6-Dimethyl-pyron-(4), Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 153] bei der Einw. von Ammoniumcarbonat-Lösung (BAEYER, B. 43, 2341; B., PICCARD, A. 407, 338). Aus 4-Methoxy-hepten-(3)-dion-(2,6) bei der Einw. von Ammoniumcarbonat-Lösung (B., B. 43, 2343). — Pikrat $C_8H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln (aus Wasser). F: 154° (B.).

3,5-Dijod-4-oxy-2,6-dimethyl-pyridin (3,5-Dijod-2,6-dimethyl-pyridon-(4)) $C_7H_7ONI_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,6-Dimethyl-pyron-(4) beim Erwärmen mit Jod in ammoniakalischer Lösung auf dem Wasserbad (DATTA, PROSAD, Am. Soc. 30, 449). — Zersetzt sich bei 230—235°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Wird durch Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt. — $C_7H_7ONI_2 + HCl$. Hellgelbe Nadeln.



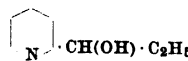
3. **1,2-[β -Oxy-trimethylen]-pyrrol** $C_7H_9ON =$



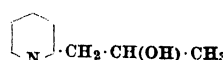
B. Durch Erwärmen von Pyrrol-kalium mit Methyl-[β,β' -dichlor-isopropyl]-äther in Benzol in Wasserstoff-Atmosphäre auf 90° (HESS, FINK, B. 48, 2004). Aus N-[γ -Chlor- β -methoxy-propyl]-pyrrol beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 130—135° oder beim Erhitzen mit Pyrrol-kalium auf 120—130° im Wasserstoff-Strom (H., F., B. 48, 2003). — Stark riechendes Öl. Kp_{20} : 73—74°.

4. Oxy-Verbindungen $C_8H_{11}ON$.

1. **2-[α -Oxy-propyl]-pyridin, Äthyl- α -pyridyl-carbinol** $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel (S. 56). B. Aus α -Pyridinaldehyd und Äthylmagnesiumbromid in Äther (LAUTENSCHLÄGER, ONSAGER, B. 51, 603). — Kp_{19} : 135°. — Gibt bei der Oxydation mit Chromessigsäure Äthyl- α -pyridylketon. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen dl-Coniin und 2-[α -Oxy-propyl]-piperidin.



2. **2-[β -Oxy-propyl]-pyridin, Methyl- α -picolyl-carbinol** $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel (S. 56). Zur Darstellung vgl. HESS, MERCK, UEBERG, B. 48, 1904; H., U., EICHELE, B. 50, 348. — Kp_{17} : 112—116° (H., U., E.). — Liefert bei der Hydrierung in Essigsäure bei Gegenwart von Platinmohr oder kolloidalem Platin 2-[β -Oxy-propyl]-piperidin.

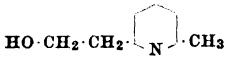



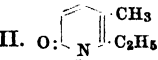
3. **4-[β -Oxy-propyl]-pyridin, Methyl- γ -picolyl-carbinol** $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.



4. **[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin, Trichlormethyl- γ -picolyl-carbinol** $C_8H_8ONCl_3 = NC_5H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ (S. 57). B. Aus

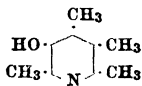
4-Methyl-pyridin durch Erwärmen mit Chloral und Zinkchlorid im Rohr auf 85—90° (RABE, KINDLER, B. 52, 1846). — F: 166° (korr.). Löslich in Ligroin, Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge β -[γ -Pyridyl]-acrylsäure. — $C_5H_5ONCl_3 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 189° (Zers.; korr.). — $2C_5H_5ONCl_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 250° (Zers.; korr.).

4. 2-Methyl-6-[β -oxy-äthyl]-pyridin, β -[6-Methyl-pyridyl-(2)]-äthylalkohol $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel  (S. 57). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol zwei stereoisomere 2-Methyl-6-[β -oxy-äthyl]-piperidine (LÖFFLER, REMMLER, B. 43, 2049; HESS, MERCK, UEBIG, B. 48, 1896).

5. 6-Oxy-3-methyl-2-äthyl-pyridin bezw. 6-Oxo-3-methyl-2-äthyl-1,6-dihydro-pyridin, I.  II.  3-Methyl-2-äthyl-pyridon-(6) $C_8H_{11}ON$, Formel I bezw. II. B. Beim Schmelzen von 6-Oxy-3-methyl-2-äthyl-pyridin-carbonsäure-(5) (SEN-GUPTA, Soc. 107, 1363). — Prismen. F: 141° (nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum). — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

5. 5-Oxy-2.3.4.6-tetramethyl-pyridin $C_9H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

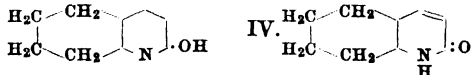
5-Äthoxy-2.3.4.6-tetramethyl-pyridin $C_{11}H_{15}ON = NC_5(CH_3)_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Aus 2.3.4.5-Tetramethyl-2(oder 3)-dichlormethyl-pyrrolenin (S. 52) durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 120—160° (PLANCHER, ZAMBONINI, R. A. L. [5] 22 II, 715). — Riecht chinaldinartig. Flüchtig mit Wasserdampf. — Pikrat $C_{11}H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.



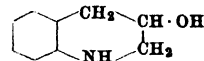
5. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON$.

1. Oxy-Verbindungen $C_9H_{11}ON$.

1. 2-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin bezw. 2-Oxo-1.2.5.6.7.8-hexahydro-chinolin, 5.6.7.8-Tetrahydro-chinolon-(2) $C_9H_{11}ON$, Formel III bezw. IV. B. Beim Schmelzen von 2-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3) (SEN-GUPTA, Soc. 107, 1357). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 202—204°. Unzersetzt destillierbar unter vermindertem Druck. — Reagiert schwach basisch. Liefert beim Destillieren mit Zinkstaub und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Bleioxyd Chinolin. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid 2-Chlor-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung.

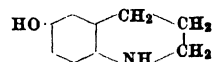


2. 3-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.



1-Phenyl-3-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin(?) $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ N(CH_2CH_2CH_2CH_2) \end{matrix}$ (?). B. Beim Erhitzen von Diphenylamin und Epichlorhydrin unter Druck auf 160—170° (Höchstler Farb., D. R. P. 284291; C. 1915 II, 110; Frdl. 12, 152). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79°. Kp₅: 200°.

3. 6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.



1-Methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_9 \cdot \begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ N(CH_2CH_2CH_2CH_2) \end{matrix}$ (S. 61). Zur Isolierung vgl. v. BRAUN, KINDLER, B. 49, 2661. — Kp₁₀: 150—151°. — Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd auf dem Wasserbad 1-Methyl-6-methoxy-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. — Pikrat $C_{11}H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Blättchen. F: 164°.

1-Allyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{17}ON =$
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ N(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot CH_2 \end{array} \cdot CH_2$. B. Durch Erwärmen von 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Allyljodid in Methanol (v. BRAUN, MÜLLER, B. 50, 292). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{12} : 176°.

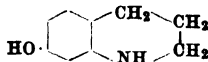
1-Cinnamal-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{19}H_{21}O_2N =$
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. Das Perchlorat entsteht aus 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Zimtaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Überchlorsäure (KÖNIG, J. pr. [2] 88, 221). — Bromid $C_{19}H_{20}ON \cdot Br + H_2O$. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. — Perchlorat $C_{19}H_{20}ON \cdot ClO_4$. Orangerote Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 204°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., J. pr. [2] 88, 205.

1-{ε-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(1)]-β,δ-pentadienyliden}-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{25}H_{30}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. — Bromid $C_{25}H_{28}O_3N_2 \cdot Br$. B. Aus 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Pyridin und Bromcyan (KÖNIG, BECKER, J. pr. [2] 85, 382). Violette Blättchen (aus verd. Methanol). F: 213°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., J. pr. [2] 85, 359. Färbt tannierte Baumwolle bläulichrot.

1-{δ-Oxo-η-[6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(1)]-β,ζ-heptadienyliden}-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{27}H_{32}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Das Bromid entsteht aus 2 Mol 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 1 Mol β-[Furyl-(2)]-acrolein in Alkohol bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure (KÖNIG, J. pr. [2] 88, 217). — Bromid $C_{27}H_{30}O_4N_2 \cdot Br + H_2O$. Blaugrün schillernde Nadeln. F: 129°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Absorptionsspektrum in Alkohol: K. — Perchlorat. Nadeln. F: 121°. Schwer löslich in Alkohol.

1-[γ-Furyl-(2)-allyliden]-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. Das Perchlorat entsteht aus äquimolekularen Mengen 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und β-[Furyl-(2)]-acrolein in Alkohol bei Gegenwart von Überchlorsäure in der Kälte (KÖNIG, J. pr. [2] 88, 221). — Perchlorat $C_{17}H_{18}O_3N \cdot ClO_4$. Rote, bläulich schimmernde Nadeln (aus Eisessig). F: 188°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., J. pr. [2] 88, 205. Wird durch Phenylhydrazin unter Bildung von β-[Furyl-(2)]-acrolein-phenylhydrazon gespalten (K., J. pr. [2] 88, 212).

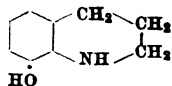
4-7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-Benzoyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure im Wasserbad (v. BRAUN, B. 47, 499). — Krystalle (aus Äther). F: 94—95°. Kp_{16} : 200—202°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. — $C_9H_{11}ON + HCl$. F: 159°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 218°. — Pikrat. F: 174°. Sehr leicht löslich in Alkohol.



1-Benzoyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_6H_4 \cdot OH$. B. Beim Diazotieren von 1-Benzoyl-7-amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Verkothen der Diazoniumsalz-Lösung (v. BRAUN, B. 47, 498). — Krystalle (aus Methanol). F: 194°. Löslich in Alkohol.

1-Benzoyl-7-benzoyloxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{22}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. BRAUN, B. 47, 499). — F: 146°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

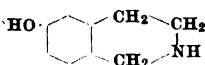
5-8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel (S. 62). Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Salzsäure: Fox, Soc. 97, 1121.



1-Methyl-8-benzoyloxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{17}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot NC_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 1-Methyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (PYMAN, Soc. 111, 171). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58—59°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 188°.

1-Methyl-8-[4-nitro-benzoyloxy]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{17}H_{15}O_4N_2 = CH_3 \cdot NC_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Beim Schütteln einer Lösung von 1-Methyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in Natronlauge mit einer Lösung von 4-Nitrobenzoylchlorid in Chloroform (PYMAN, Soc. 111, 171). — Krystalle (aus Aceton). F: 127—128°. — Wird beim Kochen mit Alkohol hydrolysiert.

6. **6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.



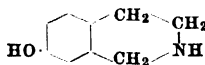
2-Methyl-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{10}H_{13}ON$ =

$HO \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot N \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Neben 2-Methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und anderen Produkten aus 2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin oder aus 2-Methyl-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin durch Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol (PYMAN, REMFREY, *Soc.* 101, 1604). — Nadeln (aus Essigester). *F*: 182—183° (korr.). Schwer löslich in kalten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren und in Natronlauge.

2-Methyl-6-benzoyloxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{17}H_{17}O_2N$ =

$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot N \cdot CH_3 \end{matrix}$. Prismen mit $\frac{1}{2}H_2O$ (aus verd. Alkohol). *F*: 91—92° (korr.) (PYMAN, REMFREY, *Soc.* 101, 1605). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

7. **7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus inakt. 7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (PICTET, SPENGLER, *B.* 44, 2036). — K_{P18} : 210—220°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol mit violett-blauer Fluoreszenz. — Das Hydrochlorid liefert bei der Zinkstaub-Destillation Isochinolin. — Pikrat. *F*: 198—201°.



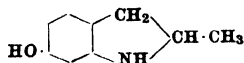
2-Methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{10}H_{13}ON$ = $HO \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot N \cdot CH_3 \end{matrix}$.

B. Durch Reduktion von 2-Methyl-7-oxy-isochinoliniumjodid (PYMAN, REMFREY, *Soc.* 101, 1605). Neben 2-Methyl-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und anderen Produkten durch Reduktion von 2-Methyl-8-methoxy-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin oder von 2-Methyl-6.7-methylenedioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit Natrium und siedendem Amylalkohol (P., R.). — Prismen (aus Aceton). *F*: 171—172° (korr.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln in der Kälte, unlöslich in Wasser und Soda-Lösung, leicht löslich in verd. Säuren und Natronlauge.

2-Methyl-7-benzoyloxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{17}H_{17}O_2N$ =

$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot N \cdot CH_3 \end{matrix}$. Tafeln (aus Alkohol). *F*: 97—98° (korr.) (PYMAN, REMFREY, *Soc.* 101, 1605). Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{17}O_2N + HBr$. Nadeln (aus Wasser). *F*: 222—224° (korr.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

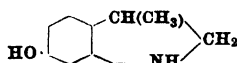
8. **6-Oxy-2-methyl-2.3-dihydro-indol**, **6-Oxy-2-methyl-indolin** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1-Benzoyl-6-oxy-2-methyl-indolin mit 20%iger Salzsäure auf 140—150° (v. BRAUN, *B.* 47, 501). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). *F*: 86—87°. K_{P18} : 186—188°. — Hydrochlorid. *F*: 165°. Leicht löslich in Alkohol. Färbt sich an der Oberfläche violettrot. — Pikrat $C_9H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Krystalle. *F*: 178°. Leicht löslich in Alkohol.



1-Benzoyl-6-oxy-2-methyl-indolin $C_{16}H_{15}O_2N$ = $HO \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ N(CO \cdot C_6H_5) \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_3$.

B. Durch Diazotieren von 1-Benzoyl-6-amino-2-methyl-indolin und Verkothen der Diazoniumsalz-Lösung (v. BRAUN, *B.* 47, 501). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 235°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

9. **6-Oxy-3-methyl-2.3-dihydro-indol**, **6-Oxy-3-methyl-indolin** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

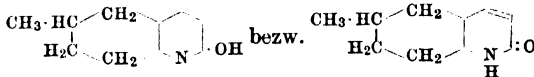


1-Benzoyl-6-oxy-3-methyl-indolin $C_{16}H_{15}O_2N$ = $HO \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} CH(CH_3) \\ | \\ N(CO \cdot C_6H_5) \end{matrix} \cdot CH_2$. *B.*

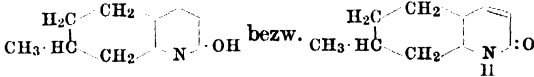
In geringer Menge durch Diazotieren von 1-Benzoyl-6-amino-3-methyl-indolin und Verkothen der Diazoniumsalz-Lösung (v. BRAUN, *B.* 47, 503). — *F*: 249°. Schwer löslich in Alkohol.

2. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{13}ON$.

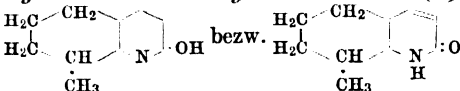
1. **2-Oxy-6-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin** bzw. **2-Oxo-6-methyl-1.2.5.6.7.8-hexahydro-chinolin**, **6-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-(2)** $C_{10}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Schmelzen von 2-Oxy-6-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3) (SEN-GUPTA, *Soc.* 107, 1361). — F: 205—206°.



2. **2-Oxy-7-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin** bzw. **2-Oxo-7-methyl-1.2.5.6.7.8-hexahydro-chinolin**, **7-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-(2)** $C_{10}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Schmelzen von 2-Oxy-7-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3) (SEN-GUPTA, *Soc.* 107, 1360). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 192—193°.

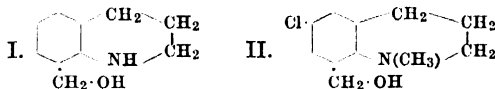


3. **2-Oxy-8-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin** bzw. **2-Oxo-8-methyl-1.2.5.6.7.8-hexahydro-chinolin**, **8-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-(2)** $C_{10}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Schmelzen von 2-Oxy-8-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3) (SEN-GUPTA, *Soc.* 107, 1362). — F: 142°.



4. **8-Oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{10}H_{13}ON$, Formel I.

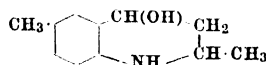
1-Methyl-6-chlor-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{14}ONCl$, Formel II. *B.* Durch Erwärmen von 1-Methyl-6-chlor-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Formaldehyd und konz. Salzsäure (v. BRAUN, *B.* 49, 1109). — Prismen (aus Petroläther). F: 59°. Kp_{18} : 205—210°. — $2C_{11}H_{14}ONCl + 2HCl + PtCl_4$. Kümelige Masse. F: 190°. Kaum löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{14}ONCl + C_6H_5O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 117°.



Hydroxymethylat $C_{12}H_{18}O_2NCl = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl \cdot \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \end{matrix}$. — Jodid $C_{12}H_{17}OClN \cdot I$. F: 160° (v. BRAUN, *B.* 49, 1110).

3. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{15}ON$.

1. **4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{11}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.



a) **Niedrigerschmelzende Form, α -Form** $C_{11}H_{15}ON =$

$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot \begin{matrix} CH(OH) \cdot CH_3 \\ | \\ NH - CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus p-Toluidin bei längerem Aufbewahren mit überschüssigem Acetaldehyd in salzsaurer Lösung, neben der β -Form (S. 209); Trennung der beiden Formen durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, in dem die α -Form leichter löslich ist (JONES, WHITE, *Soc.* 97, 643; EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1380). — Tafeln (aus Benzol). F: 108—110°; leicht löslich in Alkohol (J., W.; ED., G., J.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: PURVIS, *Soc.* 97, 646. — Liefert beim Erhitzen oder bei der Einw. von Säuren 2.6-Dimethyl-chinolin und 2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (J., EVANS, *Soc.* 99, 338). Das Hydrochlorid geht beim Aufbewahren an der Luft in das Hydrochlorid der β -Form über (ED., G., J.). Gibt bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol β -p-Toluidino-butyraldehyd-oxim (?) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 419) (ED., G., J.).

Benzoylderivat $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5ON(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der α -Form des 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1381). — Nadeln (aus Benzol). F: 145—146°. Unlöslich in Säuren.

N-Nitroso-O-benzoyl-derivat $C_{18}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot \begin{matrix} CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3 \\ | \\ N(NO) - CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.*

Aus der α -Form des 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins beim Behandeln mit salpetriger Säure und Schütteln der Nitroso-Verbindung mit Benzoylchlorid und Natronlauge (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1382). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130° bis 132°.

b) **Höferschmelzende Form, β -Form** $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{NH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$

B. s. S. 208 bei der α -Form. — Tafeln (aus Alkohol). F: 165—169° (bei schnellem Erhitzen) (JONES, WHITE, *Soc.* 97, 643; EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1380). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: PURVIS, *Soc.* 97, 646. — Reagiert chemisch wie die α -Form. — Hydrochlorid. Pulver. F: 126—127° (E., G., J.).

O.N-Diacetylderivat $C_{15}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \text{CH(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N(CO} \cdot \text{CH}_3) \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. B. Aus der β -Form des 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins und Acetylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1381). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 117° bis 119°. Schwer löslich in Petroläther.

Benzoylderivat $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5ON(CH_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5$. B. Aus der β -Form des 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1381). — Prismen oder Tafeln (aus Benzol). F: 170—172°. Unlöslich in Säuren.

N-Nitrosoderivat $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N(NO)} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. B. Aus der β -Form des 4-Oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins bei der Einw. von Natriumnitrit in Schwefelsäure (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1381). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 108—110°.

N-Nitroso-O-acetyl-derivat $C_{13}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \text{CH(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N(NO)} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. B. Aus der vorhergehenden Verbindung und Acetylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1382). — Gelbe Prismen. F: 68—69°.

N-Nitroso-O-benzoyl-derivat $C_{18}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \text{CH(O} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N(NO)} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. B. Aus dem N-Nitrosoderivat und Benzoylchlorid in Natronlauge (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1382). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 124—125°.

8-Brom-4-oxy-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{14}ONBr = CH_3 \cdot C_6H_2Br \begin{matrix} \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{NH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. B. Aus 3-Brom-4-amino-toluol und Acetaldehyd in salzsaurer Lösung (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1387). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145° (E., G., J.). — Liefert beim Erhitzen auf 180—200° das Hydrobromid des 2.6-Dimethyl-chinolins (GARROD, JONES, EVANS, *Soc.* 101, 1391). Beim Kochen mit verd. Mineralsäuren erhält man 8-Brom-2.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 8-Brom-2.6-dimethyl-chinolin (G., J., E.). — Hydrochlorid. F: 123° (E., G., J.).

Acetylderivat $C_{13}H_{16}O_3NBr = C_6H_5ONBr(CH_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 83—85° (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1388).

N-Nitrosoderivat $C_{11}H_{13}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br \begin{matrix} \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N(NO)} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137° (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1388).

N-Nitroso-O-acetyl-derivat $C_{13}H_{15}O_3N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br \begin{matrix} \text{CH(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N(NO)} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 136—137° (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1388).

2. 8-Methyl-6-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

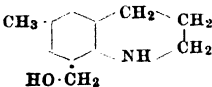
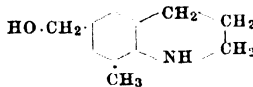
1.8-Dimethyl-6-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin

$C_{13}H_{17}ON = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \begin{matrix} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{N(CH}_3) \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$. B. Aus 1.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und Salzsäure (v. BRAUN, *B.* 49, 1107). — Gelbes Öl. Kp₂₀: 190—200°.

3. 6-Methyl-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

1.6-Dimethyl-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin

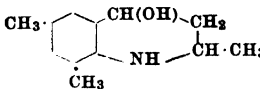
$C_{12}H_{17}ON = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \begin{matrix} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{N(CH}_3) \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$. B. Durch Erwärmen von 1.6-Dimethyl-



1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Formaldehyd-Lösung und Salzsäure (v. BRAUN, B. 49, 1108). — Krystalle (aus Petroläther). F: 60°. Kp_{16} : 182—185°. — $2C_{12}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 186°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Krystalle. F: 107°.

1.1.6 - Trimethyl - 8 - oxymethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinoliniumhydroxyd
 $C_{18}H_{21}O_2N = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(CH_3) \begin{matrix} CH_2 \cdots \cdots CH_2 \\ | \\ N(CH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \end{matrix}$. — Jodid $C_{18}H_{20}ON \cdot I$. F: 157°; schwer löslich in Alkohol (v. BRAUN, B. 49, 1108).

4. 4 - Oxy - 2.6.8 - trimethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{12}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel.

a) **Niedrigerschmelzende Form, α -Form** $C_{12}H_{17}ON =$  Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. XII, S. 1116* als α -Form des β -[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyds beschriebenen Verbindung zu (JONES, WHITE, Soc. 97, 632, 635; EDWARDS, GARROD, JONES, Soc. 101, 1376, 1383). — B. Zur Bildung vgl. J., WH., Soc. 97, 635. — F: 103—104° (J., WH.). D: 1,13 (J., WH.). Sehr schwer löslich in kaltem, mäßig in heißem Petroläther (J., WH.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: PURVIS, Soc. 97, 647. — Entgegen den Angaben von v. MILLER, PLÖCHL (B. 29, 1472) konnten JONES, WHITE (Soc. 97, 638) eine Umwandlung in die β -Form beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Umkrystallisieren oder beim Aufbewahren in saurer Lösung nicht beobachten. Die α -Form liefert beim Erhitzen für sich auf 200° oder beim Behandeln mit Säuren 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 2.6.8-Trimethyl-chinolin (J., WH.; J., EVANS, Soc. 99, 335). Liefert bei der Einw. von 1 Mol Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure 1-Nitroso-4-oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin; bei der Einw. von überschüssigem Natriumnitrit entsteht eine bei 97—103° schmelzende Verbindung $C_{12}H_{15}O_3N_3$ (?) (E., G., J.). Beim Behandeln mit Acetylchlorid in Pyridin erhält man Tafeln vom Schmelzpunkt 70—71° (E., G., J.). Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge das N-Benzoylderivat der β -Form (S. 211), mit Benzoylchlorid in Pyridin das O.N-Dibenzoylderivat (s. u.) (J., WH.; E., G., J.). Bei der Einw. von N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin in Alkohol erhält man β -[2.4-Dimethyl-anilino]-butyraldehyd-phenylbenzylhydrazon (J., WH., Soc. 97, 641). — $C_{12}H_{17}ON + HCl$. Zerfließliche Masse. F: 85° (Zers.) (J., WH.).

O.N-Dibenzoylderivat $C_{26}H_{25}O_3N = (CH_3)_2C_6H_4 \begin{matrix} CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ | \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdots \cdots CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Aus der α -Form des 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins und Benzoylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, Soc. 101, 1384). — Prismen (aus Alkohol). F: 143° bis 144°.

N-Nitrosoderivat $C_{12}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_4 \begin{matrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \\ N(NO) \cdots \cdots CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Aus der α -Form des 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins und 1 Mol Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (EDWARDS, GARROD, JONES, Soc. 101, 1385). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 80—81°.

N-Nitroso-O-acetyl-derivat $C_{14}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_4 \begin{matrix} CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ N(NO) \cdots \cdots CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Aus dem N-Nitrosoderivat und Acetylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, Soc. 101, 1386). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 87—89°.

b) **Höhererschmelzende Form, β -Form** $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_4 \begin{matrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \\ NH \cdots \cdots CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. XII, S. 1117* als β -Form des β -[asymm.-m-Xylidino]-butyraldehyds beschriebenen Verbindung zu (JONES, WHITE, Soc. 97, 635; EDWARDS, GARROD, JONES, Soc. 101, 1383). — B. Zur Bildung vgl. JONES, WHITE, Soc. 97, 635. — Nadeln (aus Benzol). F: 127—128° (J., WH.). D: 1,19 (J., WH.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: PURVIS, Soc. 97, 647. — Gibt beim Erhitzen für sich auf 200° oder beim Behandeln mit Säuren 2.6.8-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 2.6.8-Trimethyl-chinolin (J., WH.; JONES, EVANS, Soc. 99, 335). — Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhält man das N-Benzoylderivat (S. 211), mit Benzoylchlorid in Pyridin das O.N-Dibenzoylderivat (S. 211) (J., WH.; E., G., J.). Reagiert mit N-Phenyl-N-benzylhydrazin wie die α -Form (s. o.) (J., WH.). — $C_{12}H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 135—136° (J., WH., Soc. 97, 639).

O.N-Diacetylderivat $C_{16}H_{21}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2 \begin{matrix} \text{CH(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N(CO} \cdot \text{CH}_3) \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. *B.* Aus der β -Form des 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins und Acetylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1384). — Prismen (aus Petroläther). F: 94° bis 95°.

N-Benzoylderivat $C_{18}H_{21}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2 \begin{matrix} \text{CH(OH)---CH}_2 \\ \text{N(CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw. Bd. XII, S. 1119* als β -[(2.4-Dimethyl-phenyl)-benzoyl-amino]-butyraldehyd beschriebenen Verbindung zu (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1384; vgl. JONES, WHITE, *Soc.* 97, 642). — *B.* Aus den beiden Formen des 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge in Benzol (J., WH.). — F: 150—151° (E., G., J.). Fast unlöslich in verd. Säuren (J., WH.).

O.N-Dibenzoylderivat $C_{26}H_{25}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2 \begin{matrix} \text{CH(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N(CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. *B.* Aus der β -Form des 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins und Benzoylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1384). Aus dem N-Benzoylderivat (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin (E., G., J.). — Prismen und Tafeln (aus Alkohol). F: 145—146°.

N-Nitrosoderivat $C_{13}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2 \begin{matrix} \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N(NO)} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. *B.* Aus der β -Form des 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins bei der Einw. von Kaliumnitrit in verd. Salzsäure oder Essigsäure (JONES, WHITE, *Soc.* 97, 642; EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1385). — Gelbliche Krystalle. F: 117° (E., G., J.).

N-Nitroso-O-acetyl-derivat $C_{14}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2 \begin{matrix} \text{CH(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N(NO)} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Acetylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1386). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 110—111°.

N-Nitroso-O-benzoyl-derivat $C_{19}H_{20}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2 \begin{matrix} \text{CH(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N(NO)} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. *B.* Aus dem N-Nitrosoderivat (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1385). — Prismen (aus Alkohol). F: 110—111°.

5. 4-Oxy-2.5.6.8-tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel.

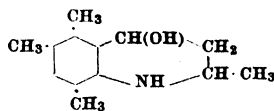
a) **Niedrigerschmelzende Form, α -Form** $C_{13}H_{19}ON =$

$(CH_3)_2C_6H_2 \begin{matrix} \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{NH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Pseudocumidin und Acetaldehyd in verd. Salzsäure, neben der β -Form (s. u.) (JONES, WHITE, *Soc.* 97, 643; vgl. EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1376, 1388; G., J., EVANS, *Soc.* 101, 1392). — F: 80° — Das Gemisch mit der β -Form liefert beim Erhitzen auf 160° oder beim Kochen mit Mineralsäuren 2.5.6.8-Tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 2.5.6.8-Tetramethyl-chinolin (G., J., EV.).

b) **Höhererschmelzende Form, β -Form** $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_2 \begin{matrix} \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{NH} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. *B.* s. o. bei der α -Form. — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 110—112° (JONES, WHITE, *Soc.* 97, 643; EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1388). — Das Gemisch mit der α -Form liefert beim Erhitzen für sich auf 160° oder beim Kochen mit Mineralsäuren 2.5.6.8-Tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und 2.5.6.8-Tetramethyl-chinolin (G., J., EVANS, *Soc.* 101, 1392).

Benzoylderivat $C_{20}H_{25}O_3N = C_6H_5ON(CH_3)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Aus der β -Form des 4-Oxy-2.5.6.8-tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins und Benzoylchlorid in Pyridin (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1389). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240—241°.

N-Nitrosoderivat $C_{13}H_{19}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2 \begin{matrix} \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N(NO)} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. Prismen und Tafeln (aus Äther). F: 110—112° (EDWARDS, GARROD, JONES, *Soc.* 101, 1389).



6. 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-4-phenyl-piperidin $C_{15}H_{23}ON$ =

$H_3C \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2$
 $(CH_3)_2\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} - NH - \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}}(CH_3)_2$ B. Aus Triacetonamin und Phenylmagnesiumbromid in Äther (CLARKE, FRANCIS, B. 45, 2063). — Krystalle (aus Benzol). F: 130°.

6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.1. Oxy-Verbindungen C_8H_7ON .

1. 2-Oxy-indol (Oxindol) $C_8H_7ON = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ NH \end{smallmatrix} > C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2-Oxo-indolin, S. 289.

2. 3-Oxy-indol bzw. 3-Oxo-2.3-dihydro-indol, 3-Oxo-indolin C_8H_7ON , Formel I bzw. II, Indoxyl (S. 69). B. Beim Schmelzen von N,N'-Diphenyl-äthylendiamin mit Ätzalkalien und Ätzkalk (BASF, D. R. P. 220172; C. 1910 I, 1200; Frdl. 10, 346). Beim Erhitzen von phenylglycin-o-carbonsaurem Natrium mit höchstens der gleichen Gewichtsmenge Natriumhydroxyd bei Gegenwart von Paraffin auf 270—300° (MICHEL, D. R. P. 232986; C. 1911 I, 1091; Frdl. 10, 345). Bei Einw. von kalter wäbrg-alkoholischer Ammoniumsulfid-Lösung auf Isatin- α -anil oder auf 2-Anilino-3-oxo-indolin (PUMMERER, GÖTTLER, B. 43, 1385). — Abscheidung aus den Indoxylschmelzen des Phenylglycins bzw. der Phenylglycin-o-carbonsäure in Form der Alkalisalze durch Zusatz von wenig Wasser unter Kühlung: Höchster Farb., D. R. P. 233466, 237359; C. 1911 I, 1262; II, 651; Frdl. 10, 349, 350. — Liefert beim Erhitzen mit Alkalien, evtl. im Gemisch mit Erdalkalihydroxyden, und Wasser unter Druck auf Temperaturen oberhalb 200° und Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck Indol (BASF, D. R. P. 260327; C. 1913 II, 104; Frdl. 11, 278). Gibt beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge unter Druck auf 160—170° und nachfolgenden Oxydieren mit Luft Indoxylrot $C_8H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ N \end{smallmatrix} > C \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} > N$ (Syst. No. 3574) (SCHMITZ-DUMONT, HAMANN, GELLER, A. 504 [1933], 4, 16; vgl. BASF, D. R. P. 255691; C. 1913 I, 481; Frdl. 11, 314; REINKING, C. 1912 II, 928). Beim Behandeln mit α -Naphthol, Eisenchlorid und Salzsäure in Eisessig erhält man [Naphthalin-(1)]-[indol-(2)]-indolignon und [Naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3228) (JOLLES, H. 95, 31; J. pr. [2] 92, 206; D. R. P. 305558; C. 1919 IV, 619; Frdl. 13, 454); bei der analogen Reaktion mit Thymol entsteht [p-Cymol-(2)]-[indol-(2)]-indolignon $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C : C < \begin{smallmatrix} C(CH_3) : CH \\ C(C_6H_7) \end{smallmatrix} > CO$ (Syst. No. 3225) (J., M. 36, 461; J. pr. [2] 92, 203; vgl. H. 87, 310; 95, 31). Indoxyl gibt mit $\frac{1}{2}$ Mol Glyoxal in wäbr.-alkoh. Salzsäure die Verbindung $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C : CH : CH : C < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C_6H_4$ (Syst. No. 3601) (FRIEDLAENDER, RISSE, B. 47, 1923; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 239916; C. 1911 II, 1566; Frdl. 10, 550); reagiert analog mit Phthalaldehyd und Terephthalaldehyd (FR., R.; vgl. K. & Co.). Liefert mit Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in schwach alkal. Lösung einen Küpenfarbstoff (K. & Co., D. R. P. 286151; C. 1915 II, 569; Frdl. 12, 277). Kondensiert sich mit 2-Amino-benzaldehyd in saurer Lösung zu Chindolin (Syst. No. 3489) (NOELTING, STEUER, B. 43, 3512). Kupplung mit Oxyazofarbstoffen: KALLE & Co., D. R. P. 283808; C. 1915 I, 1238; Frdl. 12, 276. Gibt mit Isatinchlorid (Syst. No. 3184) in Gegenwart von Pyridin Indigo (WAHL, BAGARD, Bl. [4] 7, 1100). Liefert beim Behandeln mit Isatin in alkal. Lösung Chindolincarbonsäure (s. nebenstehende Formel, Syst. No. 3652) (NOELTING, STEUER, B. 43, 3513). Beim Umsetzen mit Isatin- α -anil in heißer wäbrg-alkoholischer Natronlauge in einer Leuchtgas-Atmosphäre erhält man das Anil des Indirubins (Syst. No. 3599) (PUMMERER, GÖTTLER, B. 43, 1385). Bei der Kondensation mit 5-Brom-isatin entsteht [Indol-(2)]-[5-brom-indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599) (W., B., Bl. [4] 9, 56).

S. 69, Z. 29 v. u. statt „Magnesiumnitrit“ lies „Magnesiumnitrid“.

3-Methoxy-indol, Indoxyl-methyläther $C_9H_9ON = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C(O \cdot CH_3) \\ NH \end{smallmatrix} > CH$. B. Beim Erhitzen von 3-Methoxy-indol-carbonsäure-(2) auf den Schmelzpunkt (v. AUWERS, A. 393, 380). — Fäkalartig riechende Nadeln (aus Ligroin). F: 69—70°. K_{P18-19} : ca. 170°. Schwer löslich in kaltem Ligroin und Petroläther, leicht in den meisten anderen organischen Lösungs-

mitteln. — Liefert beim Erwärmen mit Eisenchlorid und Salzsäure Indigo. — Färbt einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan braunrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichviolett.

3-Acetoxy-indol, O-Acetyl-indoxyl $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(O \cdot CO \cdot CH_3) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} \text{CH} (S. 71).$

Blätter oder Spieße (aus Wasser). F: 126—127° (VORLÄNDER, v. PFEIFFER, *B. 52*, 327). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig Indirubin.

Di-[indolyl-(3)]-äther $C_{16}H_{12}ON_2 = [C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} \text{CH}]_2O$. Zur Konstitution vgl. BAUDISCH, HOSCHEK, *B. 49*, 2580. — B. Beim Belichten von Indol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Luft (ONDO, *G. 46* I, 325). — Gelbes Pulver (aus verd. Methanol oder aus Essigester + Petroläther). Sintert bei ca. 220°; F: 269° (Zers.) (O.). Löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, mit gelber bis brauner Farbe in Anilin, Pyridin und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Petroläther (O.). Löslich in siedender Kalilauge (O.). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Indirubin (O.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Färbung (O.).

Schwefelsäure-mono-[indolyl-(3)-ester], Indoxylschwefelsäure, „Harnindican“

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(O \cdot SO_2 \cdot OH) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} \text{CH} (S. 71).$ V. und B. Über die Ausscheidung von Harnindican bei verschiedener Ernährung vgl. v. MORACZEWSKI, HERZFELD, *Bio. Z. 51*, 314. — Man erhält das Kaliumsalz bei Einw. von Chlorsulfonsäure auf N-Acetyl-indoxyl in Pyridin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Kalilauge (SCHWENK, JOLLES, *Bio. Z. 69*, 468; vgl. J., SCH., *Bio. Z. 68*, 348). — Isolierung aus Harn: HOPPE-SEYLER, *H. 97*, 171. — $KC_6H_4O_4NS$. Schuppen. Zersetzt sich bei 179—180° (SCH., J.). Liefert in wäbr. Lösung bei Bestrahlung mit natürlichem oder künstlichem Licht in Gegenwart verschiedener Katalysatoren geringe Mengen Indigo (NEUBERG, SCHWENK, *Bio. Z. 71*, 221). Wird im Harn durch manche Bakterien, namentlich *Coli-Bacillen* gespalten (HOPPE-SEYLER, *H. 97*, 250).

Analytisches. Nachweis im Harn. Man versetzt 10 cm³ Harn mit 1 cm³ einer 5%igen alkoholischen Thymol-Lösung und dann mit 10 cm³ rauchender Salzsäure, die 5 g Eisenchlorid in 1 l enthält; nach 15 Min. schüttelt man mit 4 cm³ Chloroform, in dem sich das entstandene [p-Cymol-(2)]-[indol-(2)]-indolignon-hydrochlorid mit violetter Farbe löst; es lassen sich so in 10 cm³ Harn noch 0,0032 mg Indican nachweisen (JOLLES, *H. 87*, 312; *94*, 83; *M. 36*, 466). Ähnlich gestaltet sich der Nachweis bei Anwendung von α-Naphthol (J., *H. 95*, 32). Über Farbreaktionen mit Xylenolen, 4-Brom-thymol und Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) vgl. J., *H. 95*, 29, 33. Zum Nachweis im Harn vgl. a. JUSTIN-MUELLER, *C. 1916* II, 242; *1917* II, 165. Nachweis im Harn bei Gegenwart von Jodiden: SPIETHOFF, *C. 1910* II, 45; REICHARDT, *C. 1911* I, 1560. — Zur quantitativen Bestimmung eignet sich die Reaktion von JOLLES mit Thymol (s. o.); den erhaltenen Chloroform-Extrakt vergleicht man colorimetrisch mit einer Standard-Lösung des Farbstoffs (J., *H. 94*, 84; *M. 36*, 466). Colorimetrische Bestimmung des durch Behandeln mit Isatin-Salzsäure entstehenden Indigrots: AUTENRIETH, KOENIGSBERGER, *C. 1910* I, 2032.

Doppelsalz aus indoxylschwefelsaurem Barium und indoxylglucuronsaurem Barium s. in der 4. Hauptabt., Kohlenhydrate.

1-Methyl-3-acetoxy-indol, N-Methyl-O-acetyl-indoxyl $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(O \cdot CO \cdot CH_3) \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Bei längerem Kochen von N-Methyl-anthranilsäure mit Chloressigsäure in Natriumcarbonat-Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B. 45*, 2075). — Tafeln (aus Petroläther). F: 57°. — Beim Einleiten von Luft in eine Lösung in warmem wäbrig-alkoholischem Ammoniak entsteht N,N-Dimethyl-indigo. Wird durch Natronlauge und Soda-Lösung äußerst leicht verseift unter Bildung gelber, grün fluoreszierender Produkte.

1-Acetyl-3-oxy-indol, N-Acetyl-indoxyl $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(OH) \\ \diagdown N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \text{CH} (S. 72).$ B. Beim Erhitzen von Indoxylsäure mit Essigsäureanhydrid auf 90—100° (VORLÄNDER, v. PFEIFFER, *B. 52*, 326). — F: 136° (V., v. Pf.). — Liefert beim Kochen mit Kaliumpermanganat in Aceton 1,1'-Diacetyl-indigo und N-Acetyl-anthranilsäure (V., v. Pf.). Gibt bei Behandlung mit Chlorsulfonsäure in Pyridin Indoxylschwefelsäure (JOLLES, SCHWENK, *Bio. Z. 68*, 348; SCH., J., *Bio. Z. 69*, 468).

1-Benzoyl-3-oxy-indol, N-Benzoyl-indoxyl $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(OH) \\ \diagdown N(CO \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \text{CH} (S. 73).$ B. Aus dem Hydrojodid des ω-Amino-2-oxy-acetophenons bei Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin (TUTIN, *Soc. 97*, 2518).

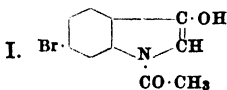
Indoxyl-N-carbonsäurechlorid $C_8H_6O_2NCl = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \text{N(COCl)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Bei Einw. von Phosphor auf Indoxyl in neutraler oder schwach saurer Lösung (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 232780; C. 1911 I, 1090; *Frdl.* 10, 353). — Krystalle. F: 109—110°. Löslich in Alkohol mit braunroter, in Benzol und Eisessig mit schwach rotvioletter Farbe. — Die Lösung in konz. Salzsäure ist braun, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoreseziert grün. — Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in alkal. Lösung eine tiefrote Färbung.

1-Acetyl-4.5.6.7-tetrachlor-3-oxy-indol, N-Acetyl-4.5.6.7-tetrachlor-indoxyl $C_{10}H_5O_2NCl_4 = C_6Cl_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \text{N(CO-CH}_3\text{)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Beim Kochen von 3.4.5.6-Tetrachlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. entwässertem Natriumacetat, neben der Diacetylverbindung (s. u.) (ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* 48, 485). — Mikroskopische Prismen (aus Äther). F: 195° (unkorr.). Löslich in Äther.

1-Acetyl-4.5.6.7-tetrachlor-3-acetoxy-indol, O.N-Diacetyl-4.5.6.7-tetrachlor-indoxyl $C_{12}H_7O_3NCl_4 = C_6Cl_4 \begin{smallmatrix} \text{C(O-CO-CH}_3\text{)} \\ \text{N(CO-CH}_3\text{)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Beim Kochen von 3.4.5.6-Tetrachlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. entwässertem Natriumacetat, neben der vorangehenden Verbindung (ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* 48, 485). — Bläuliche Krystalle (aus Äther). F: 167° (unkorr.). Schwer löslich in Äther.

1-Methyl-6-brom-3-acetoxy-indol, N-Methyl-O-acetyl-6-brom-indoxyl $C_{11}H_{10}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von N-Methyl-5-brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* 45, 2080). — Hellgraue Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. — Gibt bei vorsichtiger Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgender Oxydation mit Kaliumferrioyanid 1.1'-Dimethyl-6.6'-dibrom-indigo.

N(oder O)-Acetyl-6-brom-indoxyl $C_{10}H_8O_2NBr$, Formel I oder II. B. Beim Kochen von 5-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FRIEDLAENDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 37). — Fast farblose Prismen (aus verd. Alkohol). F: 118,5°. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge und nachfolgenden Oxydieren mit Luft 6.6'-Dibrom-indigo.



Di-[indolyl-(3)]-sulfid (P) $C_{16}H_{12}N_2S = HN \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \text{NH} (?)$. Zur Konstitution vgl. ODDO, MINGOIA, *G.* 56 [1926], 782. — B. Bei Einw. von Schwefel oder Chlorschwefel SCl_2 auf Indolmagnesiumbromid in Äther (MADELUNG, TENCER, *B.* 48, 951). Beim Erwärmen von Di-[indolyl-(3)]-sulfoxyd (?) (s. u.) mit Zinkstaub und Eisessig (M., T.). — Nadeln (aus Xylol). F: 232° (M., T.). Leicht löslich in Aceton, schwerer in anderen organischen Lösungsmitteln (M., T.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Indol auf (M., T.). Sehr beständig gegen chemische Reagenzien (M., T.).

Di-[indolyl-(3)]-sulfoxyd (P) $C_{16}H_{12}ON_2S = HN \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{SO} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \text{NH} (?)$. Zur Konstitution vgl. ODDO, MINGOIA, *G.* 56 [1926], 782. — B. Beim Behandeln von Indolmagnesiumbromid mit Schwefeldioxyd in Äther (MADELUNG, TENCER, *B.* 48, 952). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 157° (Zers.) (M., T.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Di-[indolyl-(3)]-sulfid (?) (M., T.). Die Lösungen zersetzen sich bei längerem Kochen zum Teil unter Bildung von Indol und Schwefeldioxyd (M., T.).

2. Oxy-Verbindungen C_8H_6ON .

1. 2-Oxy-3.4-dihydro-chinolin (3.4-Dihydro-carbostyryl, Hydrocarbostyryl) $C_8H_6ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, S. 293.

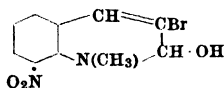
2. 2-Oxy-1.2-dihydro-chinolin $C_8H_6ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} : \text{CH} \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$.

1-Diphenylaminoformyl-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{N}[\text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$ Vgl. N-Diphenylaminoformyl-chinoliniumhydroxyd, S. 140.

1 - Diphenylaminoformyl - 2 - methoxy - 1,2 - dihydro - chinolin $C_{23}H_{20}O_2N_2 =$
 $C_6H_5 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N[CO \cdot N(C_6H_5)_2] \cdot CH \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$ B. Aus N-Diphenylaminoformyl-chinoliniumchlorid
 (S. 140) durch vorsichtiges Behandeln mit 1n-Natronlauge und Einw. von Methanol auf das
 Reaktionsprodukt (HERZOG, BUDY, B. 44, 1594). — Gelbliche Nadeln. F: 160—162°.

1 - Diphenylaminoformyl - 2 - äthoxy - 1,2 - dihydro - chinolin $C_{24}H_{22}O_2N_2 =$
 $C_6H_5 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N[CO \cdot N(C_6H_5)_2] \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_5 \end{array}$ B. Aus N-Diphenylaminoformyl-chinoliniumchlorid
 (S. 140) durch Behandeln mit 1n-Natronlauge und nachfolgende Einw. von Alkohol (HERZOG,
 BUDY, B. 44, 1594). — Gelbliche Nadeln. F: 195° (bei schnellem Erhitzen).

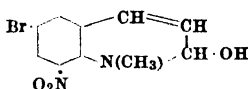
1 - Methyl - 3 - brom - 8 - nitro - 2 - oxy - 1,2 - dihydro - chinolin
 $C_{10}H_9O_3N_2Br$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 3-Brom-8-nitro-chinolin-
 hydroxymethylat, S. 142.



1 - Methyl - 3 - brom - 8 - nitro - 2 - methoxy - 1,2 - dihydro - chinolin
 $C_{11}H_{11}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_5 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$ B. Beim Kochen von 1-Methyl-3-brom-
 8-nitro-2-oxy-1,2-dihydro-chinolin (S. 142) mit Methanol (DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2]
 84, 448). — Hellbraune Nadeln. F: 101—103°.

1 - Methyl - 3 - brom - 8 - nitro - 2 - äthoxy - 1,2 - dihydro - chinolin $C_{12}H_{13}O_3N_2Br =$
 $O_2N \cdot C_6H_5 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_5 \end{array}$ B. Beim Kochen von 1-Methyl-3-brom-8-nitro-2-oxy-
 1,2-dihydro-chinolin (S. 142) mit Alkohol (DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2] 84, 448). — Hell-
 braune Prismen. F: 90—91°.

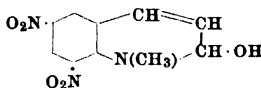
1 - Methyl - 6 - brom - 8 - nitro - 2 - oxy - 1,2 - dihydro - chinolin
 $C_{10}H_9O_3N_2Br$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 6-Brom-8-nitro-
 chinolin-hydroxymethylat, S. 142.



1 - Methyl - 6 - brom - 8 - nitro - 2 - methoxy - 1,2 - dihydro - chinolin
 $C_{11}H_{11}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_5 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$ B. Bei Einw. von Methanol auf 1-Me-
 thyl-6-brom-8-nitro-2-oxy-1,2-dihydro-chinolin (S. 142) (DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2]
 84, 447). — Braungelbe Krystalle. F: 121—122°.

1 - Methyl - 6 - brom - 8 - nitro - 2 - äthoxy - 1,2 - dihydro - chinolin $C_{12}H_{13}O_3N_2Br =$
 $O_2N \cdot C_6H_5 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_5 \end{array}$ B. Bei Einw. von Alkohol auf 1-Methyl-6-brom-
 8-nitro-2-oxy-1,2-dihydro-chinolin (S. 142) (DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2] 84, 447). —
 Prismen. F: 111°.

1 - Methyl - 6,8 - dinitro - 2 - oxy - 1,2 - dihydro - chinolin
 $C_{10}H_9O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 6,8-Dinitro-chinolin-
 hydroxymethylat, S. 142.



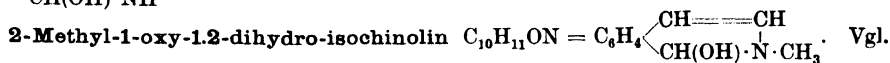
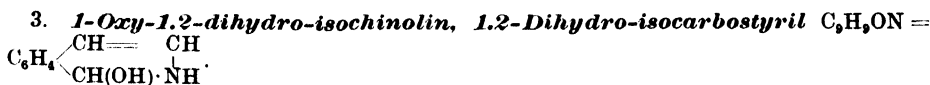
1 - Methyl - 6,8 - dinitro - 2 - methoxy - 1,2 - dihydro - chinolin
 $C_{11}H_{11}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$ B. Beim Kochen von 1-Methyl-6,8-dinitro-
 2-oxy-1,2-dihydro-chinolin (S. 142) mit Methanol (DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2] 84, 446;
 K., STRÜBIN, B. 44, 686). — Krystalle (aus Methanol). F: 110° (K., STR.).

1 - Methyl - 6,8 - dinitro - 2 - äthoxy - 1,2 - dihydro - chinolin $C_{12}H_{13}O_5N_4 =$
 $(O_2N)_2C_6H_3 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_5 \end{array}$ B. Beim Kochen von 1-Methyl-6,8-dinitro-2-oxy-1,2-di-
 hydro-chinolin (S. 142) mit Alkohol (DECKER, KAUFMANN, J. pr. [2] 84, 446; K., STRÜBIN,
 B. 44, 686). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei ca. 124° (K., STR.).

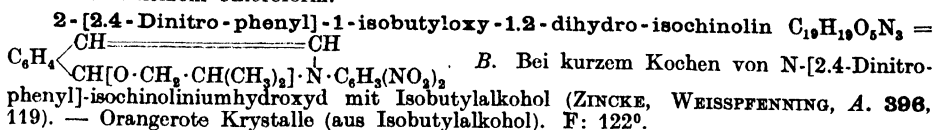
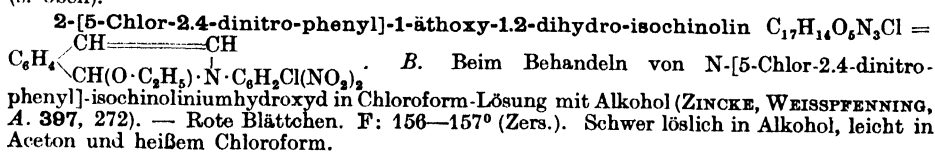
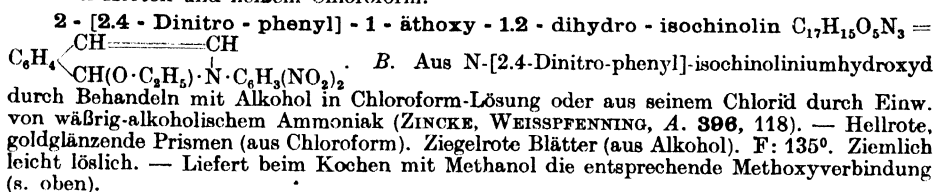
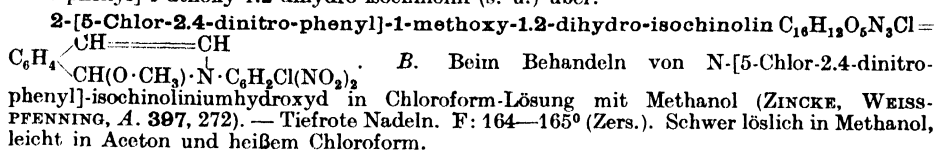
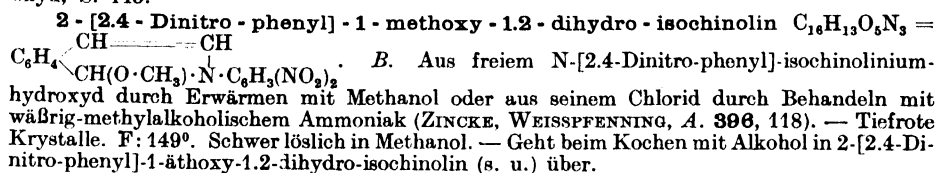
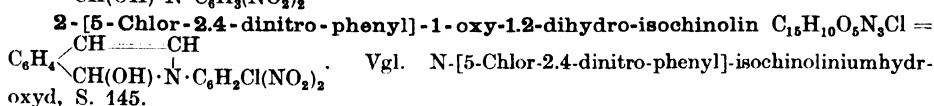
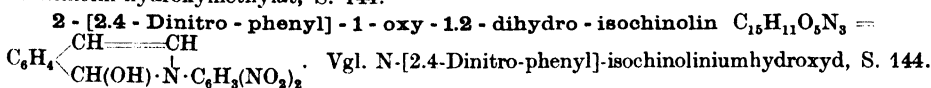
1 - Methyl - 6,8 - dinitro - 2 - isobutyloxy - 1,2 - dihydro - chinolin $C_{14}H_{17}O_5N_4 =$
 $(O_2N)_2C_6H_3 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$ B. Analog dem Methyläther (DECKER, KAUF-
 MANN, J. pr. [2] 84, 446). — Hellbraune Krystalle. F: 87°.

Bis - [1 - methyl - 6,8 - dinitro - 1,2 - dihydro - chinolyl - (2)] - äther $C_{20}H_{16}O_8N_8 =$
 $\left[(O_2N)_2C_6H_3 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \cdot CH - \end{array} \right]_2$ O. B. Bei Einw. von Äther, Benzol oder Toluol auf frisch

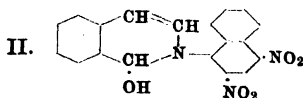
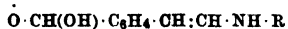
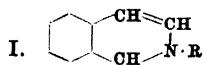
dargestelltes 1-Methyl-6.8-dinitro-2-oxy-1.2-dihydro-chinolin (S. 142) (KAUFMANN, STRÜBIN, B. 44, 687). — Hellgelbe Flocken oder bräunlichgelbes Pulver. Sintert bei ca. 199°. — Gibt mit Mineralsäuren 1-Methyl-6.8-dinitro-chinoliniumsalze. Liefert beim Erwärmen mit Alkohol 1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydro-chinolin (S. 215).



Isochinolin-hydroxymethylat, S. 144.



Verbindungen $C_{30}H_{22}O_{10}N_6$ und $C_{30}H_{20}O_{10}N_6Cl_2$, Formel I; R = $C_6H_3(NO_2)_2$ bzw. $C_6H_2Cl(NO_2)_2$. Verbindungen, denen diese Formeln zugeschrieben werden, s. bei N-[2.4-Dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd (S. 144) bzw. N-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-isochinoliniumhydroxyd (S. 145).



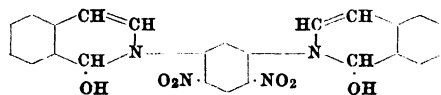
2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{19}H_{15}O_5N_3$, Formel II (S. 216). Vgl. N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumhydroxyd, S. 146.

2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-methoxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{20}H_{15}O_5N_3 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_{10}H_5(\text{NO}_2)_2 \end{array}$. B. Aus N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumhydroxyd durch Kochen mit Methanol oder aus dem entsprechenden Chlorid durch Einw. von Alkali, Soda oder besser Ammoniak in methylalkoholischer Lösung (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, A. 408, 327). — Dunkelrote Nadelchen. F: 160° (Zers.). Löslich in Methanol, leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Aceton. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Isochinolinsalz des 2.4-Dinitro-naphthols-(1) (S. 143).

2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-äthoxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{21}H_{17}O_5N_3 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2H_5) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_{10}H_5(\text{NO}_2)_2 \end{array}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, A. 408, 328). — Braunviolette Blättchen. F: 150° (Zers.). Ist leichter löslich als die vorangehende Verbindung.

2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-isobutyloxy-1.2-dihydro-isochinolin $C_{23}H_{21}O_5N_3 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}[\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{N} \cdot \text{C}_{10}H_5(\text{NO}_2)_2 \end{array}$. B. Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Isobutylalkohol (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, A. 408, 328). — Orangefarbenes Pulver oder fast schwarze Krystalle. F: 118° (Zers.).

2.2' - [4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin] $C_{24}H_{18}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. N.N'-[4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-isochinoliniumhydroxyd, S. 147.



2.2' - [4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-methoxy-1.2-dihydro-isochinolin] $C_{26}H_{22}O_6N_4 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6H_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_3 \cdot \text{O})\text{CH} \end{array} \text{C}_6H_4$. B. Beim Erwärmen von 2.2' - [4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-oxy-1.2-dihydro-isochinolin] (S. 147) mit Methanol in Chloroform-Lösung (ZINCKE, WEISSFENNING, A. 397, 267). — Tiefrote Nadeln. Zersetzt sich bei 180—190°. Verpufft bei raschem Erhitzen.

2.2 - [4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)]-bis-[1-äthoxy-1.2-dihydro-isochinolin] $C_{28}H_{26}O_6N_4 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2H_5) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6H_4(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{C}_2H_5 \cdot \text{O})\text{CH} \end{array} \text{C}_6H_4$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ZINCKE, WEISSFENNING, A. 397, 267). — Rote Nadeln. F: 172°. Verpufft bei raschem Erhitzen.

4. 3-Oxy-2-methyl-indol $C_9H_9ON = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C}(\text{OH}) \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$.


Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-äther $C_{18}H_{16}ON_2 = \text{HN} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{C}_6H_4 \end{array} \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{C}_6H_4 \end{array} \text{NH}$.

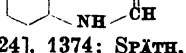
B. Aus 2-Methyl-indol durch Autoxydation im Licht (ODDO, G. 46 I, 324; 50 II [1920], 269; BAUDISCH, HOSCHKE, B. 49, 2580) sowie durch Behandeln mit Wasserstoffperoxyd in Äther oder mit Caroscher Säure (PLANCHER, COLACICCHI, R. A. L. [5] 20 I, 454). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 208—209° (O.), 209—210° (P., C.), 210° (B., H.). Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, sehr schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol (O.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Suspension N-Acetyl-anthranilsäure (B., H.). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Methyl-2.3-dihydro-indol (B., H.; P., C.). Beim Behandeln mit verd. Mineralsäuren (B., H.) sowie beim Kochen mit Eisessig (P., C.) tritt eine rote Färbung auf. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau (P., C.).

Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-sulfid $C_{18}H_{16}N_2S = \text{HN} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{C}_6H_4 \end{array} \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{C}_6H_4 \end{array} \text{NH}$.

Zur Konstitution vgl. ODDO, MINGOIA, G. 56 [1926], 785. — B. Beim Behandeln von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumbromid mit Schwefel in Äther (MADELUNG, TENCER, B. 48, 952). — F: 226° (M., T.).

5. 2-Oxy-3-methyl-indol (3-Methyl-oxindol) $C_9H_9ON = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{OH}$ ist desmotrop mit 2-Oxo-3-methyl-indolin, S. 293.

6. **5-Oxy-3-methyl-indol** C_8H_7ON , s. nebenstehende Formel.  $HO \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$

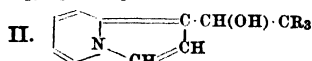
5 - Oxy - 1,3 - dimethyl - indol, Physostigmol $C_{10}H_{11}ON$ =  $HO \cdot C_6H_5 < \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} > CH$. Zur Konstitution vgl. STEDMAN, *Soc.* 125 [1924], 1374; SPÄTH, BRUNNER, *B.* 56 [1925], 519; KEIMATSU, SUGASAWA, *C.* 1928 II, 49. — *B.* Aus Eserolin-jodmethylat (s. 4. Hauptabt.) durch Erhitzen im Kohlendioxidstrom auf 200° (STRAUS, *A.* 406, 337), in geringerer Ausbeute auch durch Umwandlung über das Sulfat in das Carbonat und Destillation des Carbonats unter vermindertem Druck (STR., *A.* 401, 371). — Nadeln (durch Sublimation bei 120° und 0,01 mm Druck) (STR., *A.* 406, 337). F: 103° (STR., *A.* 406, 338). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in Wasser (STR., *A.* 401, 371). Unlöslich in Soda-Lösung, sehr leicht löslich in verd. Natronlauge (STR., *A.* 401, 372). — Wird durch sodaalkalische Permanganat-Lösung oder durch ammoniakalische-alkalische Silber-Lösung oxydiert (STR., *A.* 401, 372). — Die Lösung in verd. Alkohol wird auf Zusatz von Eisenchlorid grün, dann rasch dunkel (STR., *A.* 401, 372). Die alkal. Lösung gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure eine intensive blaurote Färbung (STR., *A.* 401, 373). — Pikrat $C_{10}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 161—162° (STR., *A.* 401, 373). Leicht löslich in Alkohol mit rotgelber Farbe unter teilweiser Zersetzung.

5 - Methoxy - 1,3 - dimethyl - indol, Physostigmol - methyläther $C_{11}H_{13}ON$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_5 < \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} > CH$. *B.* Beim Schütteln von Physostigmol mit Dimethylsulfat und wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (STRAUS, *A.* 406, 340). — Blätter (aus Methanol). F: 60—61°. Unlöslich in Alkalien. — Pikrat. Rote Nadeln.

3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{11}ON$.

1. **2 (oder 3) - [α - Oxy-äthyl] - pyrrocolin**, **2 (oder 3) - [α - Oxy-äthyl] - indolizin** $C_{10}H_{11}ON$, Formel I oder II; R = H.

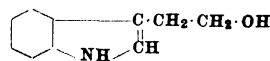
2 (oder 3) - [β,β - Trichlor - α - oxy - äthyl] - pyrrocolin, **2 (oder 3) - [β,β - Trichlor - α - oxy - äthyl] - indolizin**, Chloralpyrrocolin $C_{10}H_8ONCl_3$, Formel I oder II; R = Cl.



B. Beim Umsetzen von Pyrrocolin mit Chloralhydrat in Alkohol (SCHOLTZ, *B.* 45, 745). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 92°. — Wird an der Luft blau.

2. **3 - [β - Oxy-äthyl] - indol**, **β - Indolyl-äthylalkohol**, **Tryptophol** $C_{10}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. V. und B.

Aus Tryptophan bei der Vergärung mit Zucker in wäBr. Lösung durch frische Preßhefe in einer Ausbeute bis zu 80% oder durch Einw. von *Willia anomala* in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart anorganischer Salze (EHRlich, *B.* 45, 884, 889); in geringer Menge auch bei der Vergärung von reinem Zucker durch reine Hefe; findet sich daher in Produkten der Hefegärung, z. B. in Wein (E., *Bio. Z.* 79, 232; SCHAFFER, *C.* 1913 II, 1338). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). Monoklin (RICHARZ, *B.* 45, 885). Schmeckt sehr schwach bitter und stechend (E., *B.* 45, 886). F: 59° (E., *B.* 45, 884). Anscheinend unzersetzt destillierbar (E., *B.* 45, 886). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig und Essigester, leicht in Amylalkohol, Benzol und heißem Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Wasser, Ligroin und Petroläther (E., *B.* 45, 885). — Spaltet bei starkem Überhitzen sowie bei längerem Kochen mit Alkalien Indol ab (E., *B.* 45, 886). — Farbreaktionen: E., *B.* 45, 886. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rot. Tryptophol gibt mit Glyoxylsäure und konz. Salzsäure oder Schwefelsäure eine braunrote Färbung. Die wäBr. Lösung wird beim Erwärmen mit MILLONs Reagens gelblich, dann gelbbraun. Ein mit der alkoh. Lösung von Tryptophol getränkter Fichtenspan wird bei Berührung mit konz. Salzsäure blau. Die wäBr. Lösung gibt beim Zufügen einer alkoh. Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd und wenig 25%iger Salzsäure eine violettrote Färbung (Empfindlichkeit 1:10000); der Farbstoff läßt sich durch Amylalkohol extrahieren und wird beim Aufbewahren allmählich blau. — Pikrat $C_{10}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Ziegelrote Nadeln (aus Wasser). F: 96° (E., *B.* 45, 887). Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, leicht in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Wasser, schwer in Ligroin. Die Lösungen in Ligroin und Benzol sind farblos, diejenigen in Wasser und den meisten anderen Lösungsmitteln intensiv gelb.

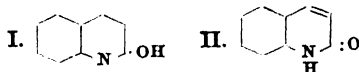


3 - [β -Benzoyloxy-äthyl]-indol, Tryptopholbenzoat $C_{17}H_{15}O_2N =$
 $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5) \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{CH}$. B. Beim Schütteln von Tryptophol mit Benzoyl-
 chlorld und 20%iger Natronlauge (EHRICH, B. 45, 887). — Gelbliche Prismen und Tafeln
 (aus Ligroin). F: 76°. Leicht löslich außer in Wasser, Petroläther und Ligroin.

7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.

1. Oxy-Verbindungen C_9H_7ON .

1. 2-Oxy-chinolin bezw. 2-Oxo-1,2-dihydro-chinolin, Chinolon - (2), α -Chinolon C_9H_7ON , Formel I bezw. II, Carbostyryl (S. 77). B. Aus trans-2-Chlor-zimtsäure beim Erhitzen mit konz. Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver auf 160–170° (H. MEYER, BEER, M. 34, 1176). Aus trans-2-Amino-zimtsäure beim Kochen mit Hydroxylamin in Methanol (POSNER, A. 389, 44). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung des Bariumsalzes der cis-2-Amino-zimtsäure (STOERMER, HEYMANN, B. 45, 3102; vgl. a. WOLLRING, B. 47, 115). Beim Erhitzen von 2-Acetamino-zimtsäure (HELLER, B. 43, 1919; BAEYER, JACKSON, B. 13, 115). Aus 2-Chlor-chinolin beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, B. 50, 339). — Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen: K., P. DE P. — Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol $2C_9H_7ON + C_6H_3O_6N_3$. Schwefelgelbe Nadeln. F: 178° (SUDBOROUGH, Soc. 109, 1347).

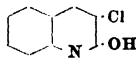


2-Methoxy-chinolin, Carbostyryl-methyläther $C_{10}H_9ON = NC_9H_7 \cdot O \cdot CH_3$ (S. 78). Flüchtig mit Wasserdampf (H. MEYER, BEER, M. 34, 1178; KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, B. 50, 342) und mit Alkoholdampf (K., P. DE P.). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad sowie beim Aufbewahren zum Teil in N-Methyl- α -chinolon (Syst. No. 3184) über (M., B.). Wird durch kalte verdünnte Salzsäure verseift (K., P. DE P.). Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte 6-Nitro-2-methoxy-chinolin (K., P. DE P.). — Pikrat $C_{10}H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Methanol). F: 170–171° (K., P. DE P.).

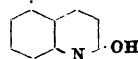
2-Äthoxy-chinolin, Carbostyryl-äthyläther $C_{11}H_{11}ON = NC_9H_7 \cdot O \cdot C_2H_5$ (S. 78). Kp_{15} : 130° (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, B. 50, 344). — Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte 6-Nitro-2-äthoxy-chinolin. — Pikrat $C_{11}H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Gelbe Blättchen. F: 147°.

Schwefelsäure-mono-[chinolyl-(2)-ester], Carbostyrylschwefelsäure $C_9H_7O_4NS = NC_9H_7 \cdot O \cdot SO_3 \cdot OH$. B. Aus Carbostyryl beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure und Pyridin in Chloroform (CZAPPEK, M. 35, 641). — $KC_9H_7O_4NS$. Gelbliche Krystalle.

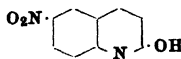
3-Chlor-2-oxy-chinolin, 3-Chlor-carbostyryl C_9H_6ONCl , s. nebenstehende Formel (S. 79). Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd neben 2,3-Dioxy-chinolin eine oberhalb 300° schmelzende, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlösliche Substanz (FRIEDLAENDER, WEINBERG, B. 15, 2681; MADELUNG, B. 45, 3526).



5-Nitro-2-oxy-chinolin, 5-Nitro-carbostyryl $O_2N \cdot C_9H_6O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 81). B. Aus 2-Chlor-5-nitro-chinolin beim Kochen mit konz. Salzsäure (O. FISCHER, GUTHMANN, J. pr. [2] 93, 383).



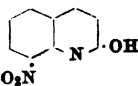
6-Nitro-2-oxy-chinolin, 6-Nitro-carbostyryl $C_9H_6O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 81). B. Aus Carbostyryl beim Nitrieren mit konz. Salpetersäure unter Kühlung (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, B. 50, 339). Aus 6-Nitro-2-methoxy-chinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 120° (K., P. DE P., B. 50, 343). Aus 2-Chlor-6-nitro-chinolin beim Kochen mit konz. Salzsäure (O. FISCHER, GUTHMANN, J. pr. [2] 93, 382). — Liefert beim Nitrieren 3(?) 6-Dinitro-carbostyryl, 6,8-Dinitro-carbostyryl und 3,6,8-Trinitro-carbostyryl (K., P. DE P.).



6-Nitro-2-methoxy-chinolin, 6-Nitro-carbostyryl-methyläther $C_{10}H_9O_3N = NC_9H_6(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ (S. 81). B. Aus Carbostyryl-methyläther beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, B. 50, 343). — Spieße (aus Benzol). F: 189–190°. Fast unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 120° 6-Nitro-carbostyryl. Bei Einw. von Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht 6,8-Dinitro-carbostyryl-methyläther.

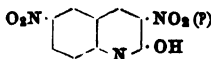
6-Nitro-2-äthoxy-chinolin, **6-Nitro-carbostyryl-äthyläther** $C_{11}H_{10}O_3N_2 = NC_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Carbostyryl-äthyläther beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* 50, 344). — Nadeln (aus Benzol). *F*: 156–158°.

8-Nitro-2-oxy-chinolin, **8-Nitro-carbostyryl** $C_9H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (*S.* 81). *B.* Aus 2-Chlor-8-nitro-chinolin beim Kochen mit konz. Salzsäure (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] 93, 384). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). *F*: 168°. — O_2N

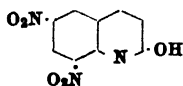


Gibt ein gelbes Natriumsalz und ein orangefarbenes Kaliumsalz.

3 (P).6-Dinitro-2-oxy-chinolin, **3 (P).6-Dinitro-carbostyryl** $C_9H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Nitrierung von Carbostyryl oder 6-Nitro-carbostyryl (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* 50, 341). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Xylol). *F*: 253°. Ziemlich schwer löslich in Xylol und Alkohol.

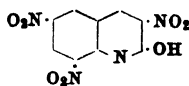


6.8-Dinitro-2-oxy-chinolin, **6.8-Dinitro-carbostyryl** $C_9H_6O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Nitrierung von Carbostyryl oder 6-Nitro-carbostyryl (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* 50, 341). Aus 6.8-Dinitro-2-methoxy-chinolin beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 125–130° (K., P. DE P., *B.* 50, 344). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 218°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Xylol. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure.

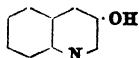


6.8-Dinitro-2-methoxy-chinolin, **6.8-Dinitro-carbostyryl-methyläther** $C_{10}H_8O_4N_4 = NC_6H_4(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-2-methoxy-chinolin beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* 50, 343). — Nadeln (aus Benzol). *F*: 206°. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 125–130° 6.8-Dinitro-carbostyryl.

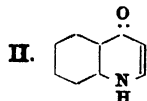
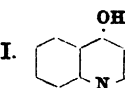
3.6.8-Trinitro-2-oxy-chinolin, **3.6.8-Trinitro-carbostyryl** $C_9H_6O_7N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Carbostyryl oder 6-Nitro-carbostyryl beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (KAUFMANN, PETHEOU DE PETHERD, *B.* 50, 340). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 182°; gelbe xylolhaltige Nadeln (aus Xylol), die sich bei 176° zersetzen. Schwer löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, leichter in Alkohol, Benzol und Xylol. Löslich in verd. Alkalien. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure. — Verbindung mit Acenaphthen $C_{12}H_8O_7N_5 + C_{10}H_6$. Rote Nadeln (aus Wasser). Verpufft bei 188°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser, sehr schwer in Äther, Benzol und Toluol. — Verbindung mit α -Naphthol $C_{12}H_8O_7N_5 + C_{10}H_8O$. Rote Spieße. *F*: 200° (unter Explosion). Leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Toluol. — Verbindung mit β -Naphthol $C_{12}H_8O_7N_5 + C_{10}H_8O$. Rote Krystalle. Verpufft bei 206°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Toluol.



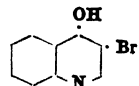
2. 3-Oxy-chinolin C_9H_7ON , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-chinolin beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 50° (MILLS, WATSON, *Soc.* 97, 753). — Krystalle (aus Toluol oder verd. Alkohol). *F*: 198°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Benzol, Toluol und Xylol. — Die wäsr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung. — $2C_9H_7ON + H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbliche Krystalle. *F*: 190–192° (Zers.).



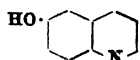
3. 4-Oxy-chinolin bzw. **4-Oxo-1.4-dihydro-chinolin**, **Chinolon-(4)**, γ -**Chinolon** C_9H_7ON , Formel I bzw. II, **Kynurin** (*S.* 83). *B.* Aus dem Amid der 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 200° (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] 94, 222). — Nadeln (aus Alkohol).



8-Brom-4-oxy-chinolin, **3-Brom-kynurin** C_9H_6ONBr , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Brom-4-oxy-chinolin-carbonsäure-(2) beim Erhitzen auf 200° (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] 94, 226). Aus dem Amid der 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) bei Einw. von Kaliumhypobromit (v. N., S.). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). *F*: 282°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Wasser. — Die heiße wäsr. Lösung wird bei Einw. von Ferrichlorid gelblichrot.



4. 6-Oxy-chinolin C_9H_7ON , s. nebenstehende Formel (*S.* 85). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: DOBBIE, FOX, *Soc.* 101, 79. — Überführung in eine antiseptisch wirksame, Wismut und Jod enthaltende Ver-

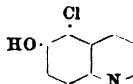


bindung: BAYER & Co., D. R. P. 282455; *C.* 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 732. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_6H_7ON + C_6H_3O_6N_3$. Braungelbe Tafeln. F: 193—195° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 213).

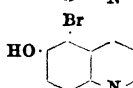
6-Methoxy-chinolin $C_{10}H_9ON = NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (*S.* 85). Kp_{310} : 254°; Kp_{220} : 236° bis 237° (DOBBIE, FOX, *Soc.* 101, 80). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. und in salzsaurer Lösung: D., F., *Soc.* 101, 78. — Liefert beim Behandeln mit Chlorwasser in salzsaurer Lösung 5-Chlor-6-oxy-chinolin (CHRISTENSEN, *C.* 1915 II, 543).

Hydroxymethylat, 1-Methyl-6-methoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (*S.* 87). *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus 6-Methoxy-chinolin beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in Benzol (KAUFMANN, PEYER, *B.* 45, 1806).

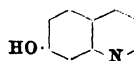
5-Chlor-6-oxy-chinolin C_9H_7ONCl , s. nebenstehende Formel (*S.* 88). *B.* Aus 6-Methoxy-chinolin bei Einw. von Chlorwasser in salzsaurer Lösung (CHRISTENSEN, *C.* 1915 II, 543).



5-Brom-6-oxy-chinolin C_9H_7ONBr , s. nebenstehende Formel (*S.* 89). Überführung in eine antiseptisch wirksame, Wismut und Jod enthaltende Verbindung: BAYER & Co., D. R. P. 282455; *C.* 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 732.



5. 7-Oxy-chinolin C_9H_7ON , s. nebenstehende Formel (*S.* 91). Überführung in eine antiseptisch wirksame, Wismut und Jod enthaltende Verbindung: BAYER & Co., D. R. P. 282455; *C.* 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 732. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $2C_6H_7ON + C_6H_3O_6N_3$. Grünlichgelbe Prismen. F: 199—200° (Zers.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 213).



6. 8-Oxy-chinolin C_9H_7ON , s. nebenstehende Formel (*S.* 91). *B.* Beim Erhitzen von 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) (LIFFMANN, FLEISSNER, *B.* 19, 2469; v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* 49, 15) oder von 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7) (L., FL., *M.* 9, 300; SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 1218, 2690). — Krystalle (aus HO Alkohol und Petroläther). F: 75,8° (FOX, *Soc.* 97, 1124). Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Salzsäure und alkoh. Natronlauge: FOX, *Soc.* 97, 1120. — Liefert beim Kochen mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung als Hauptprodukt 5,7-Dichlor-8-oxy-chinolin, daneben in geringerer Menge 5-Chlor-8-oxy-chinolin und 8,8'-Dioxy-dichinolyd-(5,5'); die letztgenannte Verbindung erhält man in größerer Menge beim Kochen mit Ferrichlorid in Wasser oder bei der Oxydation mit Ferrisulfat (BRATZ, v. NIEMENTOWSKI, *B.* 52, 190). Einw. von Quecksilberacetat: Chem. Fabr. von HEYDEN, D. R. P. 289246; *C.* 1916 I, 195; *Frdl.* 12, 858. 8-Oxy-chinolin liefert beim Behandeln mit Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung Bis-[8-oxy-chinolyd-(5)]-methan (SCHÜLLER, *J. pr.* [2] 88, 180). (Liefert bei der Einw. von 1 Mol Formaldehyd in verd. Natronlauge (MANASSE, *B.* 27, 2412; 35, 3846)); beim Erhitzen mit Formaldehyd und Natronlauge im Überschuß entsteht eine Verbindung $(C_9H_7O_2N)_x$ [s. bei 8-Oxy-5(oder 7)-oxymethyl-chinolin, S. 244] (COHN, *J. pr.* [2] 83, 499). Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid bildet sich 5-Benzolazo-8-oxy-chinolin (FOX, *Soc.* 97, 1339). — Überführung in eine antiseptisch wirksame, Wismut und Jod enthaltende Verbindung: BAYER & Co., D. R. P. 282455, 283825; *C.* 1915 I, 583, 1190; *Frdl.* 12, 731, 732. — Natriumsalz. Hydrolyse: FOX, *Soc.* 97, 1124. — AgC_9H_6ON . Hellgelb; wird am Licht grün (FOX, *Soc.* 97, 1122). Unlöslich in Wasser. — $Mg(C_9H_6ON)_2$. Braungelb (FOX). Unlöslich in Wasser. — $Ca(C_9H_6ON)_2 + aq$. Braungelb (FOX). Unlöslich in Wasser. — $Ba(C_9H_6ON)_2 + aq$. Braungelb (FOX). Unlöslich in Wasser. — $Zn(C_9H_6ON)_2 + 1,5H_2O$. Hellgelb (FOX). Unlöslich in Wasser. — $Cd(C_9H_6ON)_2$. Grünlich (FOX). Unlöslich in Wasser. — $Pb(C_9H_6ON)_2 + 1,5H_2O$. Hellgelb (FOX). Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Basisches Wismutsalz. Gelbes Pulver (BAYER & Co., D. R. P. 283825; *C.* 1915 I, 1190; *Frdl.* 12, 733). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — $Mn(C_9H_6ON)_2 + H_2O$. Hellgelb (FOX). Unlöslich in Wasser. — $Co(C_9H_6ON)_2 + 1,5H_2O$. Braungelb (FOX). Unlöslich in Wasser. — Weitere Metallsalze: SCHOORL, *C.* 1919 II, 891. — Hydrochlorid. F: 228° (BRATZ, v. NIEMENTOWSKI, *B.* 52, 191). Hydrolyse: FOX, *Soc.* 97, 1124. — $C_9H_7ON + KHSO_4$. Citronengelbes Pulver (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 283334; *C.* 1915 I, 927; *Frdl.* 12, 730). — $2C_9H_7ON + NaH_2PO_4$. Citronengelbes Pulver (FR. & Co.). — $C_9H_7ON + AsCl_3$. Hellgelb. F: 168° (FRÄNKEL, LÖWY, *B.* 46, 2548). Löslich in Alkohol mit gelber Farbe, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Wird durch Wasser zersetzt. — Verbindung mit Mononatriumtartrat und Weinsäure $2C_9H_7ON + NaC_4H_4O_6 + C_6H_5O_6$. Citronengelbes Pulver (FR. & Co.). — Verbindung mit Mononatriumcitrat $C_9H_7ON + NaC_6H_5O_7$. Citronengelbes Pulver (FR. & Co.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_7ON + C_6H_3O_6N_3$. Schwefelgelbe Nadeln. F: 123,5—124° (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 99, 213).

8-Methoxy-chinolin $C_{10}H_9ON = NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (S. 92). B. Aus 8-Oxy-chinolin beim Erwärmen mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (KAUFMANN, ROTHLIN, B. 49, 581; O. FISCHER, CHUR, J. pr. [2] 93, 376). — Nadeln (aus Petroläther). F: 46—47° (K., R.), 49—50° (Fl., CH.). Kp_{24} : 172° (FRÄNKEL, GRAUER, B. 46, 2552); Kp_{14} : 164° (K., R.). — Wird beim Aufbewahren an der Luft gelb bis braun (Fr., Gr.). Liefert beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Petroläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 8-Methoxy- α -chloracetyl-chinolin (Fr., Gr.). — Greift die Atmungsorgane stark an (K., R.). — Pikrat. Gelb. Zersetzt sich bei 143° (Fr., Gr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser.

8-Äthoxy-chinolin $C_{11}H_{11}ON = NC_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (S. 93). Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: Fox, Soc. 97, 1120.

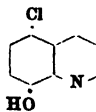
8-Salicyloxy-chinolin $C_{10}H_9O_2N = NC_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus 8-Oxy-chinolin und Salicylsäurechlorid in Toluol (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 281007; C. 1915 I, 29; Frdl. 12, 729). — Gelbliches Pulver. F: 107°. Schwer löslich in Alkohol; unlöslich in verd. Salzsäure.

8-[Acetylsalicyloxy]-chinolin $C_{18}H_{15}O_4N = NC_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 8-Oxy-chinolin und Acetylsalicylsäurechlorid auf dem Wasserbad (WOLFFENSTEIN, D. R. P. 281007; C. 1915 I, 29; Frdl. 12, 729). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 101°. Löslich in starker Salzsäure.

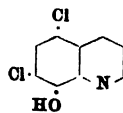
Schwefelsäure-mono-[chinolyl-(8)-ester] $C_6H_4O_4NS = NC_6H_4 \cdot O \cdot SO_3 \cdot OH$. B. Aus 8-Oxy-chinolin beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure und Pyridin in Chloroform bei 25° (CZAPEK, M. 35, 641). — $KC_6H_4O_4NS$. Nadeln (aus Alkohol).

8-Methoxy-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-8-methoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (S. 94). B. Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus dem Natriumsalz des 8-Oxy-chinolins oder aus 8-Methoxy-chinolin bei Einw. von Dimethylsulfat (KAUFMANN, ROTHLIN, B. 49, 581). — Das methylschwefelsaure Salz liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat in der Kälte und nachfolgenden Behandlung mit Salzsäure 2-Methylformylamino-3-methoxy-benzoesäure und wenig 1-Methyl-7-methoxy-isatin. — Methylschwefelsaures Salz. Gelbliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

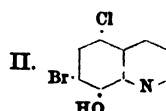
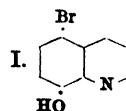
5-Chlor-8-oxy-chinolin C_9H_7ONCl , s. nebenstehende Formel (S. 95). B. Neben anderen Produkten beim Kochen von 8-Oxy-chinolin mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung (BRATZ, v. NIEMENTOWSKI, B. 52, 190). — Überführung in eine antiseptisch wirkende Cer-Verbindung: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 292819; C. 1916 II, 116; Frdl. 13, 821. — Hydrochlorid. F: 256—258° (Br., v. N.).



5,7-Dichlor-8-oxy-chinolin $C_9H_5ONCl_2$, s. nebenstehende Formel (S. 95). B. Neben anderen Produkten beim Kochen von 8-Oxy-chinolin mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung (BRATZ, v. NIEMENTOWSKI, B. 52, 190). — F: 180—181°. Ziemlich schwer löslich in Chloroform und Toluol. — Liefert bei der Einw. von Chlor und folgenden Behandlung mit Anilin 7-Anilino-chinolin-chinon-(5,8)-anil-(5). — Hydrochlorid. F: 215°.

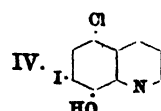
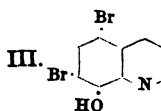


5-Brom-8-oxy-chinolin C_9H_7ONBr , Formel I (S. 96). Überführung in eine antiseptisch wirkende, Wismut und Jod enthaltende Verbindung: BAYER & Co., D. R. P. 282455; C. 1915 I, 583; Frdl. 12, 732.



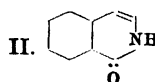
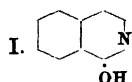
5-Chlor-7-brom-8-oxy-chinolin $C_9H_5ONClBr$, Formel II. B. Aus 5-Chlor-8-oxy-chinolin beim Behandeln mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 292819; C. 1916 II, 116; Frdl. 13, 820). — Nadeln (aus Essigester). F: 176—177°. — Überführung in antiseptisch wirkende Aluminium- und Silber-Verbindungen: Ges. f. chem. Ind.

5,7-Dibrom-8-oxy-chinolin $C_9H_5ONBr_2$, Formel III (S. 97). Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Natronlauge: Fox, Soc. 97, 1121. — Überführung in eine antiseptisch wirkende, Wismut und Jod enthaltende Verbindung: BAYER & Co., D. R. P. 282455; C. 1915 I, 583; Frdl. 12, 732.

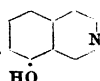
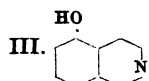


5-Chlor-7-jod-8-oxy-chinolin C_9H_5ONClI , Formel IV (S. 98). Überführung in antiseptisch wirkende Silber-, Calcium-, Zink-, Quecksilber- und Wismut-Verbindungen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 292819; C. 1916 II, 115; Frdl. 13, 820.

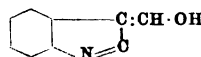
7. **1-Oxy-isochinolin** bzw. **1-Oxo-1,2-dihydro-isochinolin**, **Isochinolon-(1)** C_9H_7ON , Formel I bzw. II, **Isocarbostyryl** (S. 100). B. Aus 1-Amino-isochinolin durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung (TSCHITSCHIBABIN, OPARINA, *Ж.* 50, 547; C. 1923 III, 1023). Beim Kochen von [2-Cyan-styryl]-carbamidsäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 330) mit 20%iger Salzsäure (GABRIEL, *B.* 49, 1611).



8. **5 (oder 8) - Oxy - isochinolin** C_9H_7ON , Formel III oder IV (S. 102). B. Zur Bildung aus Isochinolin-sulfonsäure-(5 oder 8) durch Schmelzen mit Alkalihydroxyd vgl. WEISSGERBER, B. 47, 3180.

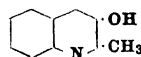


9. **3-Oxymethylen-indolenin** C_9H_7ON , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Formyl-indol, S. 298.

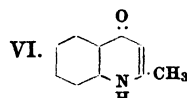
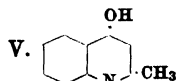


2. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_9ON$.

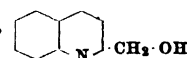
1. **3-Oxy-2-methyl-chinolin**, **3-Oxy-chinaldin** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel (S. 103). B. Aus 2-Amino-benzaldehyd beim Kochen mit Oxyaceton in wäbr. Natronlauge (BAUDISCH, *Bio. Z.* 89, 279). — Läßt sich aus sodaalkalischer oder dicarbonat-alkalischer Lösung durch Äther ausschütteln. Fluoresciert in wäbrig-alkoholischer Lösung blau.



2. **4-Oxy-2-methyl-chinolin**, **4-Oxy-chinaldin** bzw. **4-Oxo-2-methyl-1,4-dihydro-chinolin**, **Chinaldon** $C_{10}H_9ON$, Formel V bzw. VI (S. 104). B. Aus 4,5,7-Trioxo-2,3-benzo-1,6-naphthyridin (Syst. No. 3636) beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) im Rohr auf 245° (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] 94, 213). — Nadeln mit 3 H₂O (aus Wasser).



3. **2-Oxymethyl-chinolin**, [**Chinolyl-(2)**]-carbinol $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel.

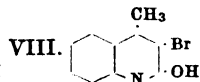
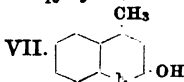


Phenanthrenhydrochinon - mono - chinaldyläther (P) $C_{24}H_{17}O_2N$ = $C_9H_6 \cdot C \cdot OH$

$C_9H_6 \cdot C \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_9H_6N$ (?). B. Bei längerer Belichtung eines Gemisches von Phenanthrenchinon und Chinaldin im Rohr (BENBATH, v. MEYER, *J. pr.* [2] 89, 266). — Nadeln (aus Ligroin). F: 165° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Pyridin, schwerer in Alkohol und Ligroin, sehr schwer in Äther. — Zerfällt beim Erhitzen in Phenanthrenchinon und Chinaldin. Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid im Rohr auf 95° ein in Nadeln krystallisierendes Produkt. Bei kurzem Erwärmen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad erhält man eine Verbindung $C_{25}H_{20}O_2N_2Cl_2$ (?) (gelbe Krystalle; F: 174°; unlöslich in Ligroin, Äther und Benzol, löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton unter Zersetzung); bei längerer Einw. von Benzoylchlorid entsteht Phenanthrenchinon. Mit Phenylhydrazin in kaltem Eisessig bildet sich Phenanthrenchinon-monophenylhydrazon. — $2C_{24}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. F: 188—189° (Zers.).

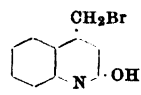
4. **2-Oxy-4-methyl-chinolin**, **2-Oxy-lepidin** $C_{10}H_9ON$, Formel VII.

3-Brom-2-oxy-4-methyl-chinolin, **3-Brom-2-oxy-lepidin** $C_{10}H_8ONBr$, Formel VIII (S. 108). B. Das von KNORR (A. 236, 91) aus Bromacetessigsäureanilid erhaltene Präparat war in Wirklichkeit



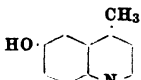
2-Oxy-4-brommethyl-chinolin (s. u.), da in dem Ausgangsmaterial nicht α -Brom-acetessigsäureanilid, sondern γ -Brom-acetessigsäureanilid vorlag (CHICK, WILSMORE, *Soc.* 97, 1981). Zur Bildung aus 2-Oxy-lepidin durch Einw. von Bromwasser vgl. CH., W., *Soc.* 97, 1990. — Krystalle (aus Alkohol). F: 273—275° (korr.) (CH., W.).

2-Oxy-4-brommethyl-chinolin $C_{10}H_8ONBr$, s. nebenstehende Formel. B. Aus γ -Brom-acetessigsäureanilid beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in der Kälte (KNORR, A. 236, 91; CHICK, WILSMORE, *Soc.* 97, 1981, 1989). — Krystalle (aus Alkohol). F: 260° (korr.; Zers.) (CH., W.).



5. **6-Oxy-4-methyl-chinolin**, **6-Oxy-lepidin** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel.

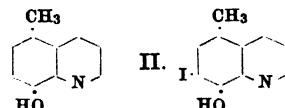
6-Methoxy-4-methyl-chinolin, **6-Methoxy-lepidin** $C_{11}H_{11}ON$ = $NC_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CH_2$ (S. 109). B. Aus p-Anisidin und einem mit Chlorwasser-



stoff gesättigtem Gemisch aus Aceton und Methylal beim Erwärmen in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (PCTET, MISNER, *B.* 45, 1802). Das phosphorsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Chinen (Syst. No. 3514) mit 25%iger Phosphorsäure unter Druck auf 180° (KAUFMANN, *B.* 48, 1829). — Kp: 213° (P., M.). — Sulfat. Unlöslich in Alkohol (P., M.). — Phosphat. Krystalle (aus Wasser). F: 208—210° (K.). — Chloroplatinat. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 236—237° (Zers.) (P., M.). — Pikrat. Krystalle (aus Benzol). F: 223° (P., M.).

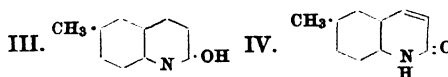
6-Methoxy-lepidin-hydroxyäthylat $C_{13}H_{17}O_3N = (HO)(C_6H_5)NC_6H_5(CH_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus 6-Methoxy-lepidin beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* 46, 52). — Jodid $C_{13}H_{16}ON \cdot I$. Gelbe oder braune Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 177—179°. Löslich in Wasser mit blauer Fluoreszenz.

6. 8-Oxy-5-methyl-chinolin $C_{10}H_9ON$, Formel I (*S.* 110). Überführung in eine antiseptisch wirksame, Wismut und Jod enthaltende Verbindung: BAYER & Co., D. R. P. 282455; *C.* 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 732.



7-Jod-8-oxy-5-methyl-chinolin $C_{10}H_8ONI$, Formel II. *B.* Aus 8-Oxy-5-methyl-chinolin beim Kochen mit 1 Mol Jod in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 282455; *C.* 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 732). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Äther und Petroläther. — Überführung in eine antiseptisch wirksame, Wismut und Jod enthaltende Verbindung: B. & Co.

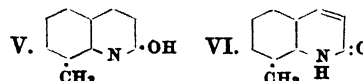
7. 2-Oxy-6-methyl-chinolin bzw. **2-Oxo-6-methyl-1,2-dihydro-chinolin** $C_{10}H_9ON$, Formel III bzw. IV, **6-Methyl-carbostyryl** (*S.* 110). *B.* Aus 2-Chlor-6-methyl-chinolin beim Erhitzen mit Wasser auf 180° (SPÄTH, *M.* 40, 123). Aus 2-Methoxy-6-methyl-chinolin beim Eindampfen mit konz. Salzsäure (SP., *M.* 40, 123). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1,6-Dimethyl-chinolin-(2) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 220—240° (SP., *M.* 40, 31). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 233° (SP., *M.* 40, 123).



2-Methoxy-6-methyl-chinolin $C_{11}H_{11}ON = NC_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-6-methyl-chinolin beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° (SPÄTH, *M.* 40, 123). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 63°.

8. 2-Oxy-8-methyl-chinolin bzw. **2-Oxo-8-methyl-1,2-dihydro-chinolin** $C_{10}H_9ON$, Formel V bzw. VI, **8-Methyl-carbostyryl** (*S.* 112).

B. Aus 2-Methoxy-8-methyl-chinolin beim Eindampfen mit Salzsäure (SPÄTH, *M.* 40, 125). Neben 2-Methoxy-8-methyl-chinolin aus 2-Chlor-8-methyl-chinolin beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol auf 180° (SP., *M.* 40, 125). Beim Erhitzen von 1,8-Dimethyl-chinolin-(2) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 235—240° (SP., *M.* 40, 30). — Nadeln (aus Methanol). F: 219—220° (SP., *M.* 40, 125).

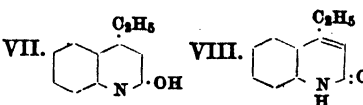


2-Methoxy-8-methyl-chinolin $C_{11}H_{11}ON = NC_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-8-methyl-chinolin beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol auf 180° (SPÄTH, *M.* 40, 125). — Öl. Kp₁₈: 142—143°.


3. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$.

1. 3-Oxy-2-methyl-5-phenyl-pyrrol bzw. **3-Oxo-2-methyl-5-phenyl-Δ⁴-pyrrolin**, **2-Methyl-5-phenyl-Δ⁴-pyrrolon-(3)** $C_{11}H_{11}ON = HC-C(OH)-C(=O)-CH_2-C(=O)-NH \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot C(=O)-NH \cdot C(=O)-CH_2-CH_2-C(=O)-NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-5-phenyl-4-cyan-Δ⁴-pyrrolon-(3) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 52). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 215° (Zers.).

2. 2-Oxy-4-äthyl-chinolin bzw. **2-Oxo-4-äthyl-1,2-dihydro-chinolin** $C_{11}H_{11}ON$, Formel VII bzw. VIII, **4-Äthyl-carbostyryl**. *B.* Neben viel 4-Oxy-2,3-dimethyl-chinolin beim Kochen von 2-Acetamino-propionphenon mit wässrig-alkoholischer Natronlauge (WOENLICH, *Ar.* 251, 535). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin. — Gibt keine Färbung mit Ferri-



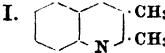
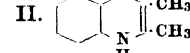
chlorid-Lösung. — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. F: 199—200° (Zers.; bei langsamem Erhitzen). Wird durch Wasser zersetzt. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 149—150°.

3. **8-[α -Oxy- β thyl]-chinolin, Methyl-[chinolyl-(8)]-carbinol** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Chinolin-aldehyd-(8) bei Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther (Howitz, KÖPKE, A. 396, 47). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). F: 65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.  $CH_3 \cdot CH \cdot OH$ — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Methyl-[chinolyl-(8)]-keton. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefelbe Krystalle. F: 197° (unter Verkohlung).

Benzoat $C_{18}H_{15}O_2N = NC_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 8-[α -Oxy- β thyl]-chinolin beim Erwärmen mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Howitz, KÖPKE, A. 396, 48). — Krystalle (aus Äther oder Methanol). F: 100°.

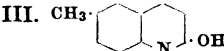
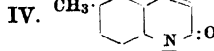
4. **4-Oxy-2.3-dimethyl-chinolin** bzw.

4-Oxo-2.3-dimethyl-1.4-dihydro-chinolin

$C_{11}H_{11}ON$, Formel I bzw. II (S. 115). B. Aus 2-Acetamino-propiphenon beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, neben wenig 2-Oxy-4- β thyl-chinolin (WOENLICH, Ar. 251, 535). — Schmilzt bei ca. 330°. Schwer löslich in heißem Benzol. — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung. I.  II. 


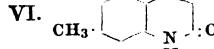
5. **2-Oxy-4.6-dimethyl-chinolin**

bzw. **2-Oxo-4.6-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin**

$C_{11}H_{11}ON$, Formel III bzw. IV. **4.6-Dimethyl-carbostyryl** (S. 117). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 4.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (EWINS, KING, Soc. 103, 110). III.  IV. 

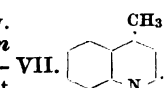
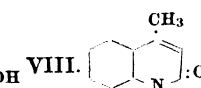
6. **2-Oxy-4.7-dimethyl-chinolin**

bzw. **2-Oxo-4.7-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin**

$C_{11}H_{11}ON$, Formel V bzw. VI. **4.7-Dimethyl-carbostyryl** (S. 117). B. Aus Acetessigsäure-m-toluidid beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (EWINS, KING, Soc. 103, 109). — Krystalle (aus Essigsäure). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 4.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. V.  VI. 

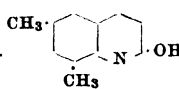
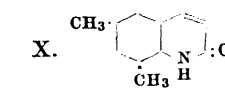
7. **2-Oxy-4.8-dimethyl-chinolin** bzw.

2-Oxo-4.8-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin

$C_{11}H_{11}ON$, Formel VII bzw. VIII. **4.8-Dimethyl-carbostyryl** (S. 117). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 4.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (EWINS, KING, Soc. 103, 108). VII.  VIII. 

8. **2-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin**

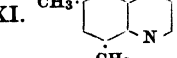
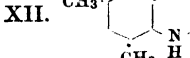
bzw. **2-Oxo-6.8-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin**

$C_{11}H_{11}ON$, Formel IX bzw. X. **6.8-Dimethyl-carbostyryl**, „Cytisolin“ (S. 117). B. Aus 2-Chlor-6.8-dimethyl-chinolin beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 240° oder beim Erhitzen mit 10%iger Kalilauge auf 180—190° (SPÄTH, M. 40, 115). In geringer Menge neben 2-Methoxy-6.8-dimethyl-chinolin beim Erhitzen von 2-Chlor-6.8-dimethyl-chinolin mit Natriummethylat in Methanol auf 180° (Sp.). Aus 2-Methoxy-6.8-dimethyl-chinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (Sp., M. 40, 117). — Nadeln (aus Methanol). F: 201—202° (Sp.). — Liefert bei der Destillation über Zinkstaub im Wasserstoffstrom 6.8-Dimethyl-chinolin (EWINS, Soc. 103, 102). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130° entsteht 2-Chlor-6.8-dimethyl-chinolin (Sp.). IX.  X. 

2-Methoxy-6.8-dimethyl-chinolin $C_{13}H_{13}ON = NC_6H_4(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 2-Chlor-6.8-dimethyl-chinolin beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol auf 100° (SPÄTH, M. 40, 116). Aus 2-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin beim Behandeln mit Diazomethan in Äther + Methanol (Sp., M. 40, 119). — Öl. Kp_{11} : 145—147°. — $2C_{13}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2.5(?)H_2O$. Orangefelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen.

9. **4-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin** bzw.

4-Oxo-6.8-dimethyl-1.4-dihydro-chinolin

$C_{11}H_{11}ON$, Formel XI bzw. XII. B. Aus 4-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin-carbonsäure-(2) beim Erhitzen auf 280—280° (SPÄTH, M. 40, 111). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 221°. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 6.8-Dimethyl-chinolin. XI.  XII. 

4. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{13}ON$.

1. **8-[α -Oxy-propyl]-chinolin, Äthyl-[chinolyl-(8)]-carbinol**

$C_{13}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Chinolin-aldehyd-(8) durch Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid (HOWITZ, КӨРКЕ, A. 396, 51). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Äthyl-[chinolyl-(8)]-keton. — $C_2H_5 \cdot CH \cdot OH$
 $2C_{13}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 210° (unter Verkohlung).

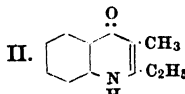
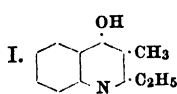
Benzoat $C_{19}H_{17}O_2N = NC_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 8-[α -Oxy-propyl]-chinolin und Benzoylchlorid in Natronlauge (HOWITZ, КӨРКЕ, A. 396, 51). — Prismen (aus Alkohol). F: 82°.



2. **4-Oxy-3-methyl-2-äthyl-chinolin**

bezw. **4-Oxo-3-methyl-2-äthyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{13}H_{13}ON$, Formel I bezw. II (S. 119).

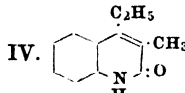
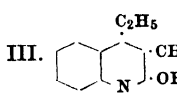
B. Aus 2-Propionylamino-propiophenon beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, neben 2-Oxy-3-methyl-4-äthyl-chinolin (WOHLICH, Ar. 251, 536). — Krystalle (aus Alkohol). F: 297°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, Benzol, Äther und Ligroin. — Wird durch Ferrichlorid rot gefärbt. — Hydrochlorid. Säulen. F: 180—185°. — $2C_{13}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Nadeln, die sich bei langsamem Erhitzen zwischen 210° und 215°, bei raschem Erhitzen bei 218° zersetzen. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 184°.



3. **2-Oxy-3-methyl-4-äthyl-chinolin**

bezw. **2-Oxo-3-methyl-4-äthyl-1,2-dihydro-chinolin** $C_{13}H_{13}ON$, Formel III bezw. IV, **3-Methyl-4-äthyl-carbostyryl**. B. In geringer Menge

neben 4-Oxy-3-methyl-2-äthyl-chinolin aus 2-Propionylamino-propiophenon beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (WOHLICH, Ar. 251, 536). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Löslich in Benzol, Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Ligroin. — Hydrochlorid. Zersetzlich. Schmilzt zwischen 120° und 130°. Wird durch Wasser hydrolysiert. — Pikrat. F: 183°.

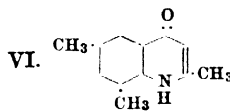
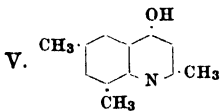


4. **4-Oxy-2.6.8-trimethyl-chinolin**

bezw. **4-Oxo-2.6.8-trimethyl-1.4-dihydro-chinolin** $C_{13}H_{13}ON$, Formel V bezw. VI (S. 120). B. Beim Behandeln von asym.

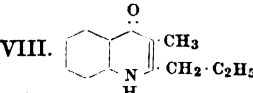
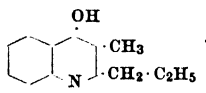
m-Xylidin mit Acetessigester und Kochen des Reaktionsgemisches mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (SPÄTH, M. 40, 107).

4-Methoxy-2.6.8-trimethyl-chinolin $C_{13}H_{15}ON = NC_6H_3(CH_3)_3 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 4-Oxy-2.6.8-trimethyl-chinolin beim Erwärmen mit Dimethylsulfat und Natronlauge in Methanol (SPÄTH, M. 40, 107). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 111—112°. Kp_{11} : 182° bis 185°. — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf 135—140° 4-Methoxy-6.8-dimethyl-2-styryl-chinolin.

5. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{15}ON$.

1. **4-Oxy-3-methyl-2-propyl-chinolin** bezw. **4-Oxo-3-methyl-2-propyl-1.4-dihydro-chinolin** VII.

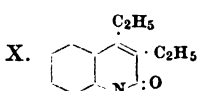
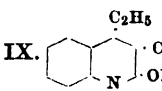
$C_{13}H_{15}ON$, Formel VII bezw. VIII. B. Aus 2-Butyrylamino-propiophenon beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge, neben 2-Oxy-3.4-diäthyl-chinolin (WOHLICH, Ar. 251, 538). — Nadeln. F: 275°. Schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroin. — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub im Vakuum neben anderen Produkten 3-Methyl-2-propyl-chinolin und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 65—70° (W., Ar. 251, 544). — $2C_{13}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. F: 201—202°. — Pikrat. F: 179°.



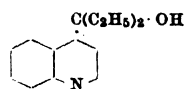
2. **2-Oxy-3.4-diäthyl-chinolin** bezw.

2-Oxo-3.4-diäthyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{13}H_{15}ON$, Formel IX bezw. X, **3.4-Diäthyl-carbostyryl**. B. Neben 4-Oxy-3-methyl-2-propyl-chinolin aus 2-Butyrylamino-propiophenon beim

Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (WOHLICH, Ar. 251, 538). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174—175°. Leicht löslich in Benzol und Äther, sehr schwer in Wasser und Ligroin. — $2C_{13}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rote Nadeln. F: 194—195°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 156—157°.



6. 4-[α -Oxy- α -Äthyl-propyl]-chinolin, Diäthyl-[chinolyl-(4)]-carbinol $C_{14}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cinchoninsäureäthylester beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid, neben Äthyl-[chinolyl-(4)]-keton (RABE, PASTERNAK, *B.* 46, 1031). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 135°. *K*_{P13}: 192—198° (korr.).



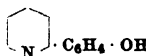
8. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_9ON$.

1. 2-[2 (?) -Oxy-phenyl]-pyridin, 2 (?) -[α -Pyridyl]-phenol $C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenol auf Natrium-pyridin-isodiazotat-(2) in der Wärme (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 50, 507; *C.* 1923 III, 1021). — Grünlichgelb. *F.*: 56°. Leicht löslich in Benzol, in verd. Säuren und Alkalien. — Gibt mit Eisenchlorid eine lila Färbung. — Hydrochlorid. *F.*: 167—170°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{11}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. *F.*: 227—228° (Zers.). — Pikrat $C_{11}H_9ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelb. *F.*: 174°.

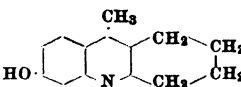


2. 2-[4 (?) -Oxy-phenyl]-pyridin, 4 (?) -[α -Pyridyl]-phenol $C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenol auf Natrium-pyridin-isodiazotat-(2) in der Wärme (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 50, 507; *C.* 1923 III, 1021). — Krystalle mit $\frac{1}{2}C_6H_6$ (aus Benzol). *F.*: 159—160°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äthylacetat, schwer in kaltem Benzol und Wasser; leicht löslich in verd. Säuren und Laugen. — Gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. — Hydrochlorid. *F.*: 215—218°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{11}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. *F.*: 210—211,5° (Zers.). — Pikrat. *F.*: 202—203° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.



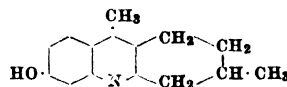
2. 6-Oxy-9-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin

$C_{14}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[3-Oxy-phenylimino]-1-acetyl-cyclohexan durch Einw. von konz. Schwefelsäure (BORSCHKE, *A.* 377, 89). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 240° dunkel; schmilzt nicht unterhalb 360°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und kaltem Äther. Die Lösungen fluorescieren gelbgrün. — Sulfat. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). *F.*: ca. 225°. Schwer löslich in heißem Wasser.



3. 6-Oxy-3,9-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin

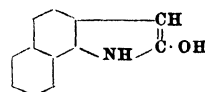
$C_{16}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-[3-Oxy-phenylimino]-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan durch Einw. von warmer konzentrierter Schwefelsäure (BORSCHKE, *A.* 377, 99). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 272—273°. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 3,9-Dimethyl-acridin. — Sulfat. Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 207—208°.



9. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_9ON$.

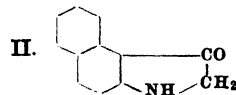
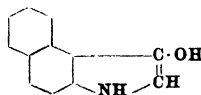
1. 2-Oxy-6,7-benzo-indol („ α -Naphthoxindol“) $C_{12}H_9ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-6,7-benzo-indolin, S. 310.



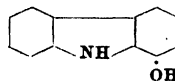
2. 3-Oxy-4,5-benzo-indol bezw.

3-Oxo-4,5-benzo-indolin $C_{12}H_9ON$, Formel I bezw. II, **4,5-Benzo-indoxyl** I.

(„ β -Naphthindoxy!“). *B.* Aus N- β -Naphthyl-glycinäthylester durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 100—110° (Höchstes Farbw., D. R. P. 216639; *C.* 1910 I, 130; *Frdl.* 10, 348). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 80—85°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton. — Die Lösung in verd. Natronlauge gibt beim Durchblasen von Luft β -Naphthindigo (Syst. No. 3606). Gibt mit Acenaphthenchinon in alkal. Lösung einen graubraunen Küpenfarbstoff (H. F., D. R. P. 235811; *C.* 1911 II, 245; *Frdl.* 10, 545).



3. **1-Oxy-carbazol** $C_{12}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 1-Oxy-carbazol-disulfonsäure-(3.6) mit 50%iger Schwefelsäure unter Druck auf 180° (BAYER & Co., D. R. P. 258298; C. 1913 I, 1481; *Frdl.* 11, 170). — Blättchen. F: 163° . Leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr schwer in Wasser. Ist im Vakuum destillierbar.



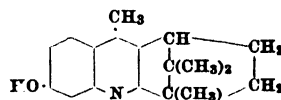
2. **4-Oxy-2.6-diphenyl-piperidin** $C_{17}H_{19}ON$ =
$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC - NH - CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \end{array}$$

1-Methyl-4-oxy-2.6-diphenyl-piperidin $C_{18}H_{21}ON$ =
$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC - N(CH_3) - CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \end{array}$$
 B. Durch Reduktion von 1-Methyl-2.6-diphenyl-piperidon-(4) mit Natriumamalgame (J. D. RIEDEL, D. R. P. 269429; C. 1914 I, 507; *Frdl.* 11, 1025). — Nadeln (aus Ligroin). F: 167° .

1-Methyl-4-acetoxy-2.6-diphenyl-piperidin $C_{20}H_{23}O_2N$ =
$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC - N(CH_3) - CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{array}$$
 Prismen. F: $105-106^\circ$ (J. D. R., D. R. P. 269429; C. 1914 I, 507; *Frdl.* 11, 1025).

1-Methyl-4-benzoyloxy-2.6-diphenyl-piperidin $C_{25}H_{25}O_2N$ =
$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC - N(CH_3) - CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \end{array}$$
 Nadeln. F: $174-175^\circ$ (J. D. R., D. R. P. 269429; C. 1914 I, 507; *Frdl.* 11, 1025).

3. **6-Oxy-4.9-dimethyl-1.4-isopropyliden-1.2.3.4-tetrahydro-acridin** $C_{18}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel.

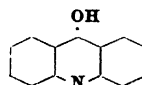


B. Aus 3-Acetyl-[d-campher]-[3-oxy-anil]-(2) durch Einw. von konz. Schwefelsäure (BORSCH, A. 377, 100). — Gelbliche Nadeln aus verd. Alkoholi. Schmilzt nicht unterhalb 360° . Die Lösungen fluorescieren gelbgrün.

10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.

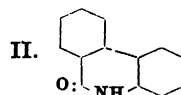
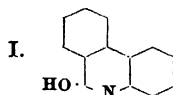
1. **Oxy-Verbindungen** $C_{13}H_9ON$.

1. **9-Oxy-acridin, Acridol** $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Acridon, S. 312.



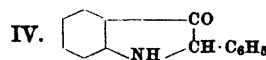
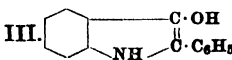
9-Oxy-acridin-N-oxyd, Acridol-N-oxyd $C_{13}H_9O_2N$ = $C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{:O}) \end{array} \cdot C_6H_4$. Diese Konstitution wird von TANASESCU, RAMONTIANU (*Bl.* [5] 1 [1934], 548) und LEHMSTEDT (*B.* 69 [1935], 1455) der als N-Oxy-acridon (S. 312) abgehandelten Verbindung zugeschrieben.

2. **9-Oxy-phenanthridin** bzw. **9-Oxo-9.10-dihydro-phenanthridin, Phenanthridon** $C_{15}H_9ON$, Formel I bzw. II (S. 134). B. In reichlicher Menge beim Erhitzen von Benzanilid auf Rotglut (H. MEYER, HOFMANN, *M.* 37, 701).



2. **Oxy-Verbindungen** $C_{14}H_{11}ON$.

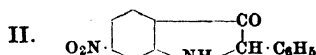
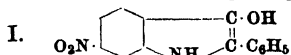
1. **3-Oxy-2-phenyl-indol** bzw. **3-Oxo-2-phenyl-indolin** $C_{14}H_{11}ON$, Formel III bzw. IV, **2-Phenyl-indoxy**.



B. Durch Reduktion von 3-Oxo-2-phenyl-indolenin (Syst. No. 3188) mit Zinnchlorür und Salzsäure (KALE, BAYER, *B.* 45, 2161). — Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). Färbt sich bei $140-145^\circ$ unter teilweisem Schmelzen rot. Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Ligroin, sehr schwer in Petroläther. Die Lösung in Äther fluoresciert blauviolett (K., B., *B.* 45, 2152). — Oxydiert sich leicht. Beim Kochen mit Benzol entsteht 2-[2-Phenyl-indolyl-(3)]-[3-oxo-2-phenyl-indolyl-(2)]-äther(?) (Syst. No. 3239); dieselbe Verbindung erhält man bei der Reaktion von 2-Phenyl-indoxyl mit 3-Oxo-2-phenyl-indolenin in Lösung.

1-Nitroso-3-oxy-2-phenyl-indol $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(OH) \\ \diagup \\ N(NO) \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$. Diese Konstitution kommt vielleicht der als 2-Phenyl-isatogen-oxim-(1) (S. 316) beschriebenen Verbindung zu (PFEIFFER, A. 411, 83).

6-Nitro-3-oxo-2-phenyl-indol bzw. **6-Nitro-3-oxo-2-phenyl-indolin** $C_{14}H_{10}O_2N_2$, Formel I bzw. II, **6-Nitro-2-phenyl-indoxyl**. B. Bei der Einw. von Schwefeldioxyd

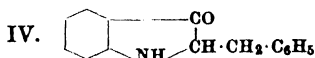
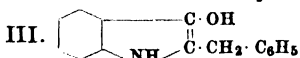


auf 6-Nitro-2-phenyl-isatogen (S. 316) in heißem Eisessig (PFEIFFER, B. 45, 1824). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 257—258°. Leicht löslich in verdünntem wäßrigem Ammoniak und verdünntem wäßrigem Alkali.

2. **2-[4-Oxy-phenyl]-indol** $C_{14}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2-[4-Methoxy-phenyl]-indol $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von (nicht näher beschriebenem) 4-Methoxy-acetophenon-phenylhydrazon mit Zinkchlorid auf 190° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236893; C. 1911 II, 404; *Frdl.* 10, 1287). — F: 226°. — Gibt mit Quecksilberacetat in alkoh. Lösung 3-Hydroxymercuri-2-[4-methoxy-phenyl]-indol (Syst. No. 3457).

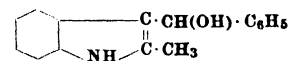
3. 3-Oxy-2-benzyl-indol bzw. **3-Oxo-2-benzyl-indolin** $C_{15}H_{13}ON$, Formel III bzw. IV, **2-Benzyl-indoxyl**. B. In geringer Menge beim Erhitzen



von α -Anilino- β -phenyl-propionsäure mit Phenylisocyanat oder Phenylsenföl auf 130—150° (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* 36, 1740, 1741). — Krystalle (aus Eisessig). F: 271—272°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol.

3-Oxy-2-[4-nitro-benzyl]-indol bzw. **3-Oxo-2-[4-nitro-benzyl]-indolin** $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(OH) \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bzw. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, **2-[4-Nitro-benzyl]-indoxyl**. B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Anilino-malonsäure-diäthylesters mit 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol auf 100° (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* 35, 1006). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 180—182°. Sehr schwer löslich in Wasser.

4. 2-Methyl-3-[α -oxy-benzyl]-indol, Phenyl-[2-methyl-indolyl-(3)]-carbinol $C_{16}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-3-[α -äthoxy-benzyl]-indol $C_{18}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH(O \cdot C_2H_5) \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$. B.

Aus 2-Methyl-indol und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, B. 46, 2141). — Blättchen (aus Alkohol). F: 123°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

2-Methyl-3-[2-chlor- α -äthoxy-benzyl]-indol $C_{18}H_{18}ONCl = CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4Cl$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} C \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$. B. Aus 2-Methyl-indol und 2-Chlor benzaldehyd in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (SCHOLTZ, B. 46, 2143). — Tafeln (aus Alkohol). F: 122°.

2-Methyl-3-[4-chlor- α -äthoxy-benzyl]-indol $C_{18}H_{18}ONCl = CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4Cl$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} C \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$. B. Aus 2-Methyl-indol und 4-Chlor-benzaldehyd in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (SCHOLTZ, B. 46, 2143). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°.

2-Methyl-3-[2-nitro- α -oxy-benzyl]-indol $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$

B. Aus 2-Methyl-indol und 2-Nitro-benzaldehyd in Methanol oder Alkohol in Gegenwart von Natronlauge oder Piperidin (SCHOLTZ, B. 46, 2143). — Orangerote Blättchen. F: 138°.

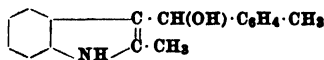
2-Methyl-3-[3-nitro- α -methoxy-benzyl]-indol $C_{17}H_{15}O_3N_2 =$
 $CH(O \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$. B. Aus 2-Methyl-indol und 3-Nitro-benzaldehyd in methyl-alkoholisch-wäßriger Natronlauge (SCHOLTZ, B. 46, 2143). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 155°.

2-Methyl-3-[3-nitro- α -äthoxy-benzyl]-indol $C_{18}H_{17}O_3N_2 =$
 $CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$. B. Aus 2-Methyl-indol und 3-Nitro-benzaldehyd in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (SCHOLTZ, B. 46, 2143). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 130°.

5. 2-Methyl-3-[α -oxy-4-methyl-benzyl]-indol, p-Tolyl-[2-methyl-indolyl-(3)]-carbinol $C_{17}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-3-[α -methoxy-4-methyl-benzyl]-indol $C_{18}H_{19}ON =$
 $CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$. B. Aus 2-Methyl-indol und p-Toluylaldehyd in methyl-alkoholisch-wäßriger Natronlauge (SCHOLTZ, B. 46, 2142). — Prismen (aus Alkohol). F: 153°.

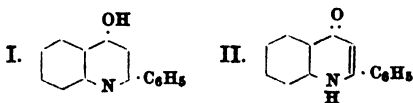
2-Methyl-3-[α -äthoxy-4-methyl-benzyl]-indol $C_{19}H_{21}ON =$
 $CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$. B. Aus 2-Methyl-indol und p-Toluylaldehyd in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (SCHOLTZ, B. 46, 2142). — Prismen (aus Alkohol). F: 101°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

11. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}ON$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{11}ON$.

1. **4-Oxy-2-phenyl-chinolin** bzw. **4-Oxo-2-phenyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{18}H_{11}ON$, Formel I bzw. II (S. 137). B. Beim Erhitzen von 1-Methyl-4-oxy-2-phenyl-chinoliniumchlorid (s. u.) auf 250—260° (KAUFMANN, PLÁ Y JANINI, B. 44, 2677). — Nadeln (aus Essigester). F: 256°.

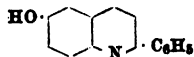


1-Methyl-4-oxy-2-phenyl-chinoliniumhydroxyd bzw. **1-Methyl-4-oxo-2-phenyl-**

3,4-dihydro-chinoliniumhydroxyd $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(OH)=CH \\ \diagdown N(CH_3)(OH) \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$ bzw.

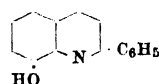
$C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagdown N(CH_3)(OH) \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$. B. Das Chlorid entsteht aus 2-Methylamino-dibenzoylmethan bzw. 1-Methyl-2-oxy-4-oxo-2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 435) durch Behandeln mit verd. Salzsäure; analog entsteht das Jodid (KAUFMANN, PLÁ Y JANINI, B. 44, 2676). — Beim Erhitzen des Chlorids auf 250—260° entsteht 4-Oxy-2-phenyl-chinolin. Erhitzt man das Chlorid mit Wasser, Ammoniak oder Soda-Lösung, so erhält man 2-Methylamino-dibenzoylmethan. — Chlorid $C_{18}H_{14}ON \cdot Cl$. Nadeln. F: 237° (Zers.). — Jodid. Hellgelb. F: 220°. — Pikrat $C_{18}H_{14}ON \cdot O \cdot C_6H_5(NO_2)_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 180°.

2. **6-Oxy-2-phenyl-chinolin** $C_{18}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.



6-Äthoxy-2-phenyl-chinolin $C_{19}H_{13}ON = NC_6H_5(C_2H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von 6-Äthoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) auf 250° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 312098; C. 1919 II, 852; Fdl. 13, 832). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung 6-Oxy-2-phenyl-pyridin-carbonsäure-(5).

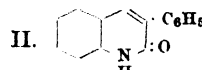
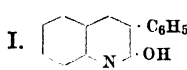
3. **8-Oxy-2-phenyl-chinolin** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel (S. 137). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung 6-Oxy-2-phenyl-pyridin-carbonsäure-(5) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 312098; C. 1919 II, 852; *Frdl.* 13, 832).



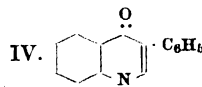
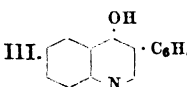
8-Methoxy-2-phenyl-chinolin $C_{16}H_{13}ON = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$ (S. 137). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung 6-Oxy-2-phenyl-pyridin-carbonsäure-(5) und geringere Mengen 6-Oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.5) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 312098; C. 1919 II, 852; *Frdl.* 13, 832).

4. **2-Oxy-3-phenyl-chinolin** bzw. **2-Oxo-3-phenyl-1,2-dihydro-chinolin** $C_{15}H_{11}ON$.

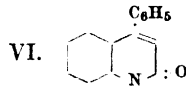
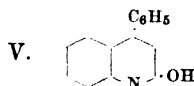
Formel I bzw. II, **3-Phenyl-carbostyryl** (S. 138). B. Aus 2-Amino- α -phenyl-trans-zimtsäure durch Bestrahlung einer Lösung in Benzol mit der Uviol-Lampe (STOERMER, PRIGGE, A. 409, 23). Durch Einw. der Kohlensäure der Luft auf eine Lösung des Bariumsalzes der 2-Amino- α -phenyl-cis-zimtsäure (St., Pr., A. 409, 27). — Nadeln (aus Chloroform). F: 227°.



5. **4-Oxy-3-phenyl-chinolin** bzw. **4-Oxo-3-phenyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{15}H_{11}ON$, Formel III bzw. IV (S. 139). B. Aus β -Anilino- α -phenyl-acrylsäuremethylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 276) durch Erhitzen auf 265° (WISLICHENUS, A. 413, 249).



6. **2-Oxy-4-phenyl-chinolin** bzw. **2-Oxo-4-phenyl-1,2-dihydro-chinolin** $C_{15}H_{11}ON$, Formel V bzw. VI, **4-Phenyl-carbostyryl** (S. 139). F: 256° (BESTHORN, B. 46, 2768).



2. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{13}ON$.

1. **3-Oxy-2,4-diphenyl-pyrrol** $C_{16}H_{13}ON = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C & \text{---} & C \cdot OH \\ | & & | \\ HC \cdot NH & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

3-Oxy-1,2,4-triphenyl-pyrrol $C_{22}H_{17}ON = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C & \text{---} & C \cdot OH \\ | & & | \\ HC \cdot N(C_6H_5) & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ B. Durch

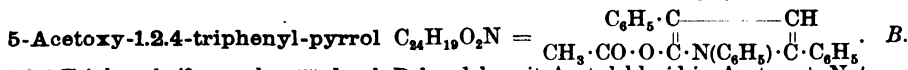
mehrständiges Erwärmen von 4,5-Dichlor-3-oxy-2,4-diphenyl-tetrahydrofuran mit Anilin (WIDMAN, A. 400, 121). Durch kurzes Kochen von höherschmelzendem 5-Chlor-3,4-oxido-2,4-diphenyl-tetrahydrofuran (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 623) mit Anilin (W., A. 400, 119). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 150—152°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Die Lösungen sind gelb und fluorescieren stark blaugrün; die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von Salzsäure oder Alkali. Unlöslich in rauchender Salzsäure und wäßr. Kalilauge, leicht löslich in alkoh. Kalilauge. — Die Lösung in reinem Aceton reduziert Kaliumpermanganat. Wird durch Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung zu Oxalsäure und Benzoesäure oxydiert. Liefert beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 170—190° 3-Chlor-1,2,4-triphenyl-pyrrol. Die Chloroform-Lösung entfärbt Brom nicht. Gibt mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 4-Acetoxy-2-acetyl-1,3,5-triphenyl-pyrrol. Bei der Einw. von Acetylchlorid in Aceton + Natronlauge entsteht 3-Acetoxy-1,2,4-triphenyl-pyrrol.

3-Acetoxy-1,2,4-triphenyl-pyrrol $C_{24}H_{19}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C & \text{---} & C \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\ | & & | \\ HC \cdot N(C_6H_5) & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ B.

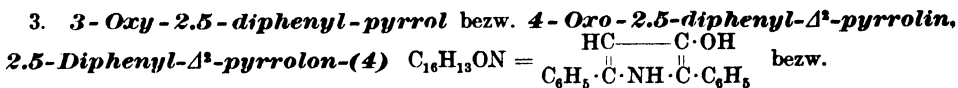
Durch Einw. von Acetylchlorid auf die Lösung von 3-Oxy-1,2,4-triphenyl-pyrrol in Aceton + Natronlauge unter Kühlung (WIDMAN, A. 400, 122). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132° bis 133°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. Unlöslich in kalter alkoholischer Kalilauge. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3-Oxy-1,2,4-triphenyl-pyrrol.

1-p-Tolyl-3-oxy-2,4-diphenyl-pyrrol $C_{23}H_{19}ON = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C & \text{---} & C \cdot OH \\ | & & | \\ HC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

B. Durch Erwärmen von 4,5-Dichlor-3-oxy-2,4-diphenyl-tetrahydrofuran mit überschüssigem p-Toluidin (WIDMAN, A. 400, 121). — Citronengelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 152°. Die Lösungen fluorescieren stark grün.



Aus 1.2.4-Triphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) durch Behandeln mit Acetylchlorid in Aceton + Natronlauge (ALMSTRÖM, A. 400, 141). — Tafeln (aus Eisessig). F: 172—173°. Sehr leicht löslich in siedendem Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol und Benzol.



$OC \text{---} CH$
 $C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von 2.5-Diphenyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolon-(4) (Syst. No. 3344) mit starker Salzsäure im Rohr auf 200° (v. MEYER, J. pr. [2] 90, 50). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Chloroform.

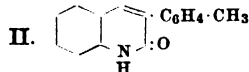
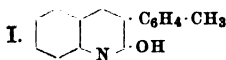
4. **8-[α -Oxy-benzyl]-chinolin**, **Phenyl-[chinolyl-(8)]-carbinol** $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Chinolin-aldehyd-(8) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (Howitz, KÖPKE, A. 396, 39). — Tafeln (aus Ligroin + Benzol). F: 104°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Liefert mit Chromsäureanhydrid in Eisessig Phenyl-[chinolyl-(8)]-keton. — $2C_{16}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 198° (Zers.).



Benzoat $C_{23}H_{17}O_2N$ = $NC_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. B. Aus 8-[α -Oxy-benzyl]-chinolin und Benzoylchlorid in Natronlauge (Howitz, KÖPKE, A. 396, 41). — Blättchen (aus Methanol). F: 146°.

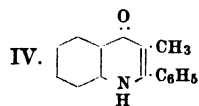
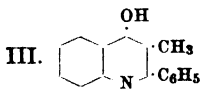
5. **2-Oxy-3-m-tolyl-chinolin** bzw.

2-Oxo-3-m-tolyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{16}H_{13}ON$, Formel I bzw. II, **3-m-Tolyl-carbostyryl**. B. Aus 2-Amino- α -m-tolyl-zimtsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (F. MAYER, BALLE, A. 403, 198). — Krystalle (aus Eisessig). F: 213—214°.



6. **4-Oxy-3-methyl-2-phenyl-chinolin** bzw.

4-Oxo-3-methyl-2-phenyl-1.4-dihydro-chinolin $C_{16}H_{13}ON$, Formel III bzw. IV. B. Aus 2-Benzamino-propionphenon durch längeres Erhitzen mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (WOHLICH, Ar. 251, 539). — Würfel (aus Alkohol). F: 276°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung.

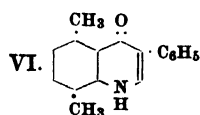
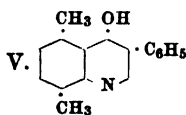


3. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{15}ON$.

1. **2-[α -Oxy-benzhydryl]-pyrrol**, **Diphenyl- α -pyrryl-carbinol** $C_{17}H_{15}ON$ = $HC \text{---} CH$

$HC \cdot NH \cdot C \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von Benzophenon und Pyrrol in Alkohol in Gegenwart von Salzsäure (TSCHELINZEW, TRONOW, TERENTJEW, Ж. 47, 1216; C. 1916 I, 1247). Bei der Einw. von Benzophenon auf Pyrrolmagnesiumbromid in Äther (TSCH., Tr., TE.). — Dunkelrotes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 170°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin. — Färbt sich bei der Einw. von Alkalien gelb. Gibt bei der Einw. von Säuren einen roten Farbstoff.

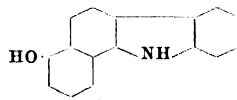
2. **4-Oxy-5.8-dimethyl-3-phenyl-chinolin** bzw. **4-Oxo-5.8-dimethyl-3-phenyl-1.4-dihydro-chinolin** $C_{17}H_{15}ON$, Formel V bzw. VI (S. 146). B. (Durch Erhitzen des aus (BÖRNER, Dissert. [Würzburg 1899], S. 40; C. 1900 I, 122); WISLIGENUS, A. 413, 249, 250).



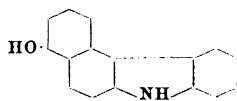
12. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{11}ON$.

1. **3'-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-carbazol]** $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Benzo-1'.2':1.2-carbazol]-sulfonsäure-(3') durch Verschmelzen mit Alkali bei 180—230° (KALLE & Co., D. R. P. 241 997; *C.* 1912 I, 304; *Frdd.* 10, 529). — Gibt bei der Kondensation mit Isatin- α -anil und 5.7-Dibrom-isatin-anil-(2) Küpenfarbstoffe.

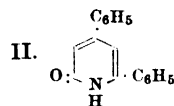
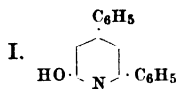


2. **6'-Oxy-[benzo-1'.2':3.4-carbazol]** $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von (nicht näher beschriebener) [Benzo-1'.2':3.4-carbazol]-sulfonsäure-(6'), die durch Kondensation von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit Phenylhydrazin entsteht, mit Alkali (KALLE & Co., D. R. P. 269 123; *C.* 1914 I, 510; *Frdd.* 11, 308). — Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: K. & Co., D. R. P. 269 123, 277 197; *C.* 1914 I, 510; 1914 II, 598; *Frdd.* 11, 308, 12, 272.

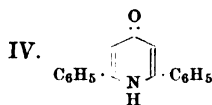
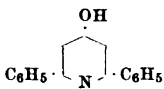


2. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{13}ON$.

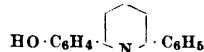
1. **6-Oxy-2.4-diphenyl-pyridin** bzw. **6-Oxo-2.4-diphenyl-1.6-dihydro-pyridin, 2.4-Diphenyl-pyridon-(6)** $C_{17}H_{13}ON$, Formel I bzw. II. *B.* Beim Erhitzen von 6-Äthoxy-2.4-diphenyl-3-cyan-pyridin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 46). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Aceton). *F.*: 208°. Löslich in siedender verdünnter Natronlauge.



2. **4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin** bzw. **4-Oxo-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyridin, 2.6-Diphenyl-pyridon-(4)** $C_{17}H_{13}ON$, Formel III bzw. IV (*S.* 149). *B.* Aus 4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen auf 245° (PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, *B.* 44, 2829, 3654; *JK.* 43, 1197). Beim Erhitzen von 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin (Syst. No. 3240) (P.-K., SCH., *B.* 44, 2829; *JK.* 43, 1197) oder von 1-Methyl-4.6-dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (Syst. No. 3237) (P.-K., SCH., *B.* 44, 3651; *JK.* 44, 301) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180°.

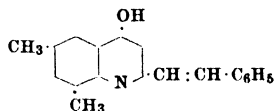


3. **2-Phenyl-6-[4-oxy-phenyl]-pyridin** $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.



2-Phenyl-6-[4-methoxy-phenyl]-pyridin $C_{18}H_{15}ON = NC_5H_5(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation von 4-Methoxy- ω -cinnamal-acetophenon-oxim (SCHOLTZ, MEYER, *B.* 43, 1865). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 119°.

3. **4-Oxy-6.8-dimethyl-2-styryl-chinolin** $C_{19}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel.



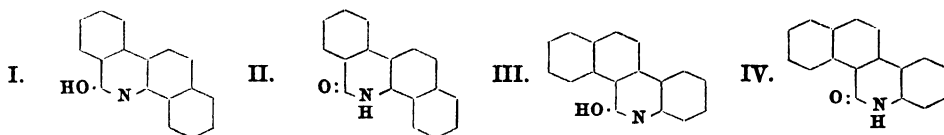
4-Methoxy-6.8-dimethyl-2-styryl-chinolin $C_{20}H_{19}ON = NC_5H_5(CH_3)_2(CH:CH \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-2.6.8-trimethyl-chinolin und Benzaldehyd durch Erhitzen mit etwas Zinkchlorid auf 135—140° (SPÄTH, *M.* 40, 109). — Trichroitische (gelblich-grün-rot) Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 137—138°. — Das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung in Eisessig und Schwefelsäure erhaltene Produkt liefert beim Eindampfen mit Salzsäure 4-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin-carbonsäure-(2).

13. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}ON$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{11}ON$.

1. **9-Oxy-1.2-benzo-phenanthridin** bzw. **9-Oxo-9.10-dihydro-1.2-benzo-phenanthridin, 1.2-Benzo-phenanthridon** $C_{17}H_{11}ON$, Formel I bzw. II (*S.* 234), s. *Hptw.* Bd. XXI, *S.* 358.

2. 9-Oxy-7.8-benzo-phenanthridin bezw. 9-Oxo-9.10-dihydro-7.8-benzo-phenanthridin, 7.8-Benzo-phenanthridon $C_{17}H_{11}ON$, Formel III bezw. IV, s. Hptw. Bd. XXI, S. 358.



2. 9-Oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{19}H_{15}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)(OH) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} C_6H_4$.

10-Methyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{17}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)(OH) \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} C_6H_4$. Vgl. 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd, S. 182.

10-Methyl-9-äthoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{22}H_{21}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)(O \cdot C_2H_5) \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} C_6H_4$ (S. 153). B. Beim Kochen von 10-Methyl-9-amino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin mit absol. Alkohol (DECKER, BECKER, B. 46, 973). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 112—113°.

10-Äthyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)(OH) \\ \diagdown N(C_2H_5) \end{smallmatrix} C_6H_4$. Vgl. 10-Äthyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd, S. 182.

9-Oxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{23}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)(OH) \\ \diagdown N(C_6H_5) \end{smallmatrix} C_6H_4$. Vgl. 9.10-Diphenyl-acridiniumhydroxyd, S. 182.

10-Methyl-3.6-dibrom-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{15}ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 10-Methyl-3.6-dibrom-9-phenyl-acridiniumhydroxyd, S. 183.

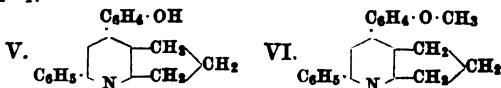
10-Methyl-3.6-dibrom-9-äthoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{22}H_{19}ONBr_2 = C_6H_3Br \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)(O \cdot C_2H_5) \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} C_6H_3Br$. B. Aus 10-Methyl-3.6-dibrom-9-phenyl-acridiniumbromid durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge (KAUFMANN, WIDMER, B. 44, 2064). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 170° violett; F: 192—195° (Zers.).

10-Methyl-9-rhodan-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{16}N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)(S \cdot CN) \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} C_6H_4$. Vgl. 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumrhodanid, S. 182.

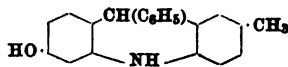
3. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{17}ON$.

1. 5-Phenyl-7-[4-oxy-phenyl]-4-aza-hydrinden, 6-Phenyl-4-[4-oxy-phenyl]-2.3-trimethylen-pyridin $C_{20}H_{17}ON$, Formel V.

5-Phenyl-7-[4-methoxy-phenyl]-4-aza-hydrinden, 6-Phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-2.3-trimethylen-pyridin $C_{22}H_{19}ON$, Formel VI. B. Aus 1-[α-(4-Methoxy-phenyl)-β-benzoyl-äthyl]-cyclopentanon-(2) durch Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (STOBBE, STRIEGLER, J. pr. [2] 86, 249). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 144—145°. — $C_{21}H_{19}ON + HCl$. Bläßgelb. F: 218°. — Pikrat $C_{21}H_{19}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 185—186°.



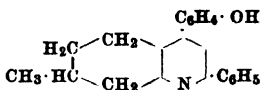
2. 6-Oxy-2-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.4-Dioxy-benzhydrol und p-Toluidin beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 160° (POPE, HOWARD, Soc. 97, 83). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol).



6-Benzoyloxy-2-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{27}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH(C_6H_5) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 6-Oxy-2-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin und Benzoylochlorid in alk. Lösung (POPE, HOWARD, Soc. 97, 83). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 135°.

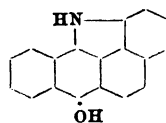
4. 7-Methyl-2-phenyl-4-[4-oxy-phenyl]-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin $C_{22}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel.

7-Methyl-2-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin $C_{22}H_{23}ON = NC_6H_5(CH_3)(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.
 B. Aus den beiden Formen des 1-Methyl-4-[α -(4-methoxy-phenyl)- β -benzoyl-äthyl]-cyclohexanons-(3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 668) durch Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (STOBBE, CRUIKSHANKS, *J. pr.* [2] 86, 271). — Gelbes amorphes Pulver. $[\alpha]_D^{20}$: +46,35° (Chloroform). — $2C_{22}H_{23}ON + H_2Cr_2O_7$. Dunkelgelb. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $2C_{22}H_{23}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Pikrat $C_{22}H_{23}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 170°. $[\alpha]_D^{20}$: +45,55° (Chloroform).



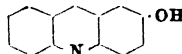
14. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-25}ON$.

1. 10-Oxy-9,6'-imino-[benzo-1'2':1,2-anthracen] $C_{18}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 10-Oxo-9,6'-imino-9,10-dihydro-[benzo-1'2':1,2-anthracen], S. 324.



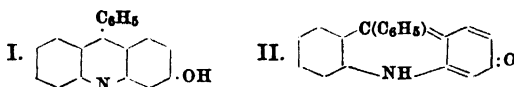
2. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{13}ON$.

1. 2-Oxy-9-phenyl-acridin $C_{19}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.



2-Oxy-9-phenyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-2-oxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd $C_{20}H_{17}O_2N = (HO)(CH_3)NC_{18}H_{13}(C_6H_5) \cdot OH$ (S. 155). Zur Konstitution der Base und ihrer Salze vgl. KEHRMANN, A. 414, 185.

2. 3-Oxy-9-phenyl-acridin bzw. 3-Oxo-9-phenyl-3,10-dihydro-acridin $C_{19}H_{13}ON$, Formel I bzw. II (S. 156). B. Beim Erhitzen von

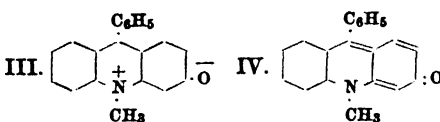


3-Oxy-diphenylamin und Benzoesäure mit Zinkchlorid auf 180–210° (KEHRMANN, MATUSINSKY, B. 45, 3499). — Krystallisiert aus Benzol in zwei Formen (K., M.; vgl. a. K., A. 414, 183): a) Gelbe Form. Strohgelbe Nadeln (aus heißer gesättigter Benzol-Lösung). F: 264°. Geht beim Aufbewahren, schneller beim Zerdrücken und Zerreiben in die rote Form über. b) Rote Form. Ziegelrote Prismen mit Messingglanz (aus Benzol bei gewöhnlicher Temperatur). Schmilzt im vorgewärmten Bad bei 135° und wird dann sofort fest unter Übergang in die gelbe Form. Beide Formen sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol mit gelblichroter Farbe und schwacher Fluorescenz. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe und grüner Fluorescenz, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser verschwindet die Fluorescenz. Die Lösungen in verd. Laugen sind gelb. — Hydrochlorid. Ziegelrote Nadeln.

3-Acetoxy-9-phenyl-acridin $C_{21}H_{15}O_3N = NC_{18}H_{13}(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von 3-Oxy-9-phenyl-acridin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, MATUSINSKY, B. 45, 3501). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 151°. Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig und Benzol, löst sich in Alkohol mit hellgelber Farbe und grünlich-blauer Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün.

3-Oxy-9-phenyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-3-oxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd $C_{20}H_{17}O_2N = (HO)(CH_3)NC_{18}H_{13}(C_6H_5) \cdot OH$. Zur Konstitution der Salze und der Anhydrobase (s. u.) vgl. KEHRMANN, A. 414, 183. — B. Ein gelbes Chlorid entsteht durch Einw. von überschüssiger Salzsäure auf die Anhydrobase; löst man es in heißem Wasser, so krystallisieren beim Erkalten ziegelrote Nadeln aus (K., MATUSINSKY, B. 45, 3502).

Anhydro-[10-methyl-3-oxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd] $C_{20}H_{15}ON$, Formel III bzw. IV. B. Beim Erwärmen der wäßr. Lösung der



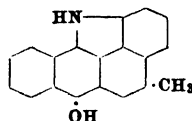
10-Methyl-3-acetoxy-9-phenyl-acridiniumsalze mit Natronlauge (KEHRMANN, MATUSINSKY, B. 45, 3502). — Braunrote Nadeln oder dunkelrote, messingglänzende Prismen (aus Benzol, Alkohol, Äther oder siedendem Wasser). F: 231°. Sublimiert bei hoher Temperatur größtenteils unverändert. Die wäßr. Lösung ist orange; die alkoh. Lösung ist bedeutend röter und fluoresciert grünlichgelb; die Lösungen in Äther und

in Benzol sind rot, in dünnen Schichten rosa und fluorescieren gelb. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Gibt mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150° das methylschwefelsaure Salz des 10-Methyl-3-methoxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyds. Liefert mit Essigsäureanhydrid 10-Methyl-3-acetoxy-9-phenyl-acridiniumacetat.

10-Methyl-3-methoxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd $C_{21}H_{19}O_2N = (HO)(CH_3)NC_{13}H_7(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht durch Einw. von Dimethylsulfat auf Anhydro-[10-methyl-3-oxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd] (S. 235) in Nitrobenzol bei 150° (KEHRMANN, MATUSINSKY, *B.* 45, 3503). — Chlorid. Rotbraune, stahlblau schimmernde Prismen (aus Wasser). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Jodid. Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Dichromat $(C_{21}H_{18}ON)_2Cr_2O_7$. Braune Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{21}H_{18}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelber krystalliner Niederschlag. — Methylschwefelsaures Salz. Citronengelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit grünlichgelber Farbe und grüner Fluorescenz; die wäßr. Lösung schmeckt intensiv bitter.

10-Methyl-3-acetoxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd $C_{23}H_{19}O_3N = (HO)(CH_3)NC_{13}H_7(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht durch Einw. von Dimethylsulfat auf 3-Acetoxy-9-phenyl-acridin in Nitrobenzol bei 140 — 150° (KEHRMANN, MATUSINSKY, *B.* 45, 3501). Das Nitrat erhält man aus Anhydro-[10-methyl-3-oxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd] (S. 235) durch längere Einw. von Acetanhydrid und Sättigen der mit Wasser versetzten Lösung mit Natriumnitrat (K., M., *B.* 45, 3504). — Die Salze geben beim Erwärmen mit Natronlauge Anhydro-[10-methyl-3-oxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd]. — $2C_{23}H_{18}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser. — Methylschwefelsaures Salz. Citronengelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit grünlichgelber Farbe und kaum merkbarer Fluorescenz, löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz.

3. 10-Oxy-9.6'-imino-3-methyl-[benzo-1.2':1.2-anthracen] $C_{19}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 10-Oxo-9.6'-imino-3-methyl-9.10-dihydro-[benzo-1.2':1.2-anthracen], S. 324.

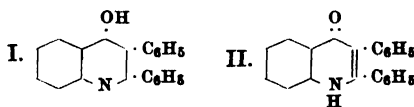


15. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON$.

1. 4-Oxy-2.3-diphenyl-chinolin bezw.

4-Oxo-2.3-diphenyl-1.4-dihydro-chinolin

$C_{21}H_{15}ON$, Formel I bezw. II. *B.* Durch mehrtagiges Erhitzen von Desoxybenzoin und Anthranilsäure auf 130 — 150° (SINGH, MAZUMDAR, *Soc.* 115, 823). — Würfel (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° . Löslich in Äther und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Natronlauge.



2. 2-Oxy-2.4.6-triphenyl-1.2-dihydro-pyridin $C_{23}H_{19}ON =$

$HC \cdot C(C_6H_5):CH$

$C_6H_5 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - NH - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C}(C_6H_5) \cdot OH$

1-Amino-2-oxy-2.4.6-triphenyl-1.2-dihydro-pyridin $C_{23}H_{20}ON_2 =$

$HC \cdot C(C_6H_5):CH$

$C_6H_5 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot N(NH_2) \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C}(C_6H_5) \cdot OH$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt. s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 448.

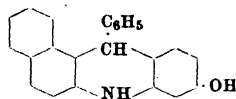
3. 4-[α -Oxy- β . β' -diphenyl-isopropyl]-chinolin, β -Oxy- $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C \cdot OH$ α . γ -diphenyl- β -[chinolyl-(4)]-propan, Dibenzyl-[chinolyl-(4)]-carbinol $C_{24}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Benzyl-[chinolyl-(4)]-keton bei der Einw. von 2 Mol Benzylmagnesiumchlorid auf 1 Mol Cinchoninsäureäthylester in absol. Äther (RABE, *B.* 45, 2165). — Blättchen (aus Alkohol). F: 163 — 164° . Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol.



16. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}ON$.

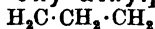
6-Oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin

$C_{23}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.4-Dioxy-benzhydrol und β -Naphthylamin durch Erhitzen in Gegenwart von Zinkchlorid auf 200° (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 976). — Roter Niederschlag (aus Chloroform + Petroläther). F: 116° . Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Pyridin.

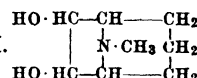
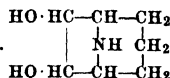
6-Acetoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{25}H_{19}O_2N$ =

$C_{10}H_6$ $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Pulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 100° (P., H., *Soc.* 97, 977).

B. Dioxy-Verbindungen.

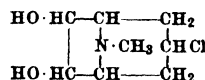
1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n+1}O_2N$.2.6-Bis- $[\beta$ -oxy-äthyl]-piperidin $C_9H_{19}O_2N$ =

$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Bei der Reduktion von 2.6-Bis- $[\beta$ -oxy-äthyl]-pyridin mit Natrium und Alkohol (LÖFFLER, REMMLER, *B.* 43, 2056). — Krystalle (aus Äther). $K_{P_{15}}$: ca. 168 — 169° . — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 136° .

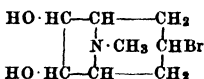
2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N$.6.7-Dioxy-nortropan, Nortropan-diol-(6.7) $C_7H_{13}O_2N$, Formel I.

6.7-Dioxy-tropan, Tropandiol-(6.7), Dihydroscopolin, Hydroscopolin $C_8H_{15}O_2N$, Formel II (*S.* 160). B. {Bei der Reduktion . . . *Ar.* 243, 574; vgl. a. HESS, SUCHIER, *B.* 48, 2063; H., *B.* 51, 1011). — Krystalle (aus Methanol + Aceton oder aus Chloroform). F: 165° ; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methanol und Alkohol, löslich in Chloroform und Essigester, schwer löslich in Benzol und heißem Aceton, fast unlöslich in Petroläther und Äther (H., S.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Siedehitze (H., S.). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid im Rohr auf 195 — 205° Tropan (H.). Entfärbt Bromwasser in der Kälte (H., S.). — $C_8H_{15}O_2N + HBr$. Krystalle (aus Alkohol). F: 260° (Zers.) (H., S.). — $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 200° ; sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, schwer in Äther und Benzol (H., S.). — $2C_8H_{15}O_2N + 2HBr + ZnBr_2$. Spieße (aus Eisessig). F: 215 — 216° (H., S.). — Pikrat $C_8H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 232° (H., S.).

3-Chlor-6.7-dioxy-tropan, Chlor-dihydroscopolin $C_8H_{14}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von bromwasserstoffsäurem Bromdihydroscopolin mit konz. Salzsäure (HESS, B. 51, 1014). — Das Hydrochlorid gibt beim Behandeln mit 25%iger Natronlauge sowie bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Scopolin (Syst. No. 4219). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung mit Silberoxyd entsteht Norscopolin. — Hydrochlorid $C_8H_{14}O_2NCl + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 289° (Zers.).



3-Brom-6.7-dioxy-tropan, Brom-dihydroscopolin $C_8H_{14}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel (*S.* 160). B. Entsteht neben dem Diacetyl-derivat des Brom-dihydroscopolins (s. u.), wenn man Scopolin mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung im Rohr auf 115° bis 120° erhitzt (HESS, SUCHIER, B. 48, 2061). — $C_8H_{14}O_2NBr + HBr$. Prismen (aus Methanol). F: 210 — 211° (Zers.); 1 g löst sich in 30 cm³ heißem Methanol; schwer löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in kaltem Wasser (H., S.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (H., S.). Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure salzsaures Chlor-dihydroscopolin (H., B. 51, 1014). Färbt sich mit Alkalien gelb, rot und dann braun (H., S.).



Diacetylderivat $C_7H_{11}O_4NBr = CH_3 \cdot NC_2H_4Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (*S. 160*). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hydrobromid. Krystalle (aus absol. Alkohol). Verfärbt sich bei 250°, sintert bei 270—280°; schmilzt bei 283—285° (Zers.) (HESS, SUCHIER, *B.* 48, 2062). Leicht löslich in Methanol, schwerer in Alkohol.

3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

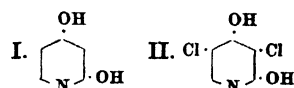
2.5-Bis-oxymethyl-pyrrol $C_5H_7O_2N = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \\ HO-CH_2-C-NH-C-CH_2-OH \end{array}$ *B.* Aus Pyrrol und Formaldehyd in wäbr. Kaliumcarbonat-Lösung (TSCHELINZEW, MAXOROW, *Ж.* 48, 764, 783; *C.* 1923 I, 1505, 1507). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 117—118°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin, schwer in Äther, sehr schwer in Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung Pyrrol-dicarbon-säure-(2.5). Bei der Einw. von Säuren, Calciumchlorid, Zinkchlorid oder Ferrichlorid auf die Lösung in Wasser entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{22}O_5N_2$ (orangerote, unlösliche Flocken).

1-Methyl-2.5-bis-oxymethyl-pyrrol $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \\ HO-CH_2-C-N(CH_3)-C-CH_2-OH \end{array}$ *B.* Aus 1-Methyl-pyrrol und Formaldehyd in wäbr. Kaliumcarbonat-Lösung (TSCHELINZEW, MAXOROW, *Ж.* 48, 770, 788; *C.* 1923 I, 1505, 1507). — Nadeln. F: 113—114°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Pyridin, schwer in Äther, sehr schwer in Benzol. — Liefert beim Oxydieren mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung, besser mit Natriumperoxyd und Kaliumpermanganat 1-Methyl-pyrrol-dicarbon-säure-(2.5). Bei der Einw. von Säuren, Calciumchlorid, Zinkchlorid oder Ferrichlorid auf die Lösung in Wasser entsteht eine Verbindung $C_{13}H_{17}O_5N$ (?) (orangerote Flocken).

4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_5H_5O_2N$.

1. **2.4-Dioxy-pyridin** $C_5H_5O_2N$, Formel I, bzw. des-motrope Formen.

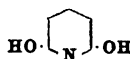


3.5-Dichlor-2.4-dioxy-pyridin $C_5H_3O_2NCl_2$, Formel II. *B.* Man erhitzt 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin, 3.4.5-Trichlor-2-oxy-pyridin oder 2.3.5-Trichlor-4-oxy-pyridin mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 180—205° (SELL, *Soc.* 101, 1947). Aus 3.5-Dichlor-4-oxy-2-methoxy-pyridin oder 3.5-Dichlor-2.4-dimethoxy-pyridin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175° (*S.*). — Nadeln (aus Wasser). F: 294° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

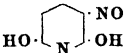
3.5-Dichlor-4-oxy-2-methoxy-pyridin $C_6H_5O_3NCl_2 = NC_5H_4Cl_2(OH)(O \cdot CH_3)$. *B.* Neben sehr wenig 3.5-Dichlor-2.4-dimethoxy-pyridin beim Kochen von 20 g 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin mit einer Lösung von 9 g Natrium in 80 cm³ Methanol (*S.*, *Soc.* 101, 1948). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. Ist langsam flüchtig mit Wasserdampf. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175° bildet sich 3.5-Dichlor-2.4-dioxy-pyridin.

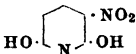
3.5-Dichlor-2.4-dimethoxy-pyridin $C_6H_5O_3NCl_2 = NC_5H_4Cl_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben wenig 2.3.5-Trichlor-4-oxy-pyridin und 3.5-Dichlor-4-oxy-2-methoxy-pyridin beim Kochen von 20 g 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin mit einer Lösung von 9 g Natrium in 150 cm³ Methanol (*S.*, *Soc.* 101, 1948). — Nadeln (aus Alkohol). F: 57°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175° bildet sich 3.5-Dichlor-2.4-dioxy-pyridin.

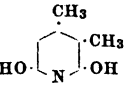
2. **2.6-Dioxy-pyridin** $C_5H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. des-motrope Formen (*S. 161*). *B.* Man erwärmt 2.6-Dioxy-pyridin-dicarbon-säure-(3.5) mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, SKITA, *B.* 49, 495, 498). — Oxydiert sich besonders in feuchtem Zustand sehr leicht an der Luft. Liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure 3-Nitroso-2.6-dioxy-pyridin, mit Salpeterschwefelsäure 3-Nitro-2.6-dioxy-pyridin. Gibt mit Diazobenzol 3-Benzolazo-2.6-dioxy-pyridin; reagiert analog mit anderen Diazonium-verbindungen. — Liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Zinkchlorid eine

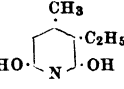


braunrote Schmelze, die sich in Ammoniak mit blaugrüner Fluorescenz löst. Die schwefelsaure Lösung gibt mit Kaliumdichromat eine violette Färbung, die wäbr. Lösung mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

3-Nitroso-2,6-dioxy-pyridin $C_5H_4O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-3-oximino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, Syst. No. 3237. 

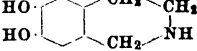
3-Nitro-2,6-dioxy-pyridin $C_5H_4O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,6-Dioxy-pyridin und Salpeterschwefelsäure bei 50° (GATTERMANN, SKITA, B. 49, 499). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 321°. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. 

2,6-Dioxy-3,4-dimethyl-pyridin, α,α' -Dioxy- β,γ -lutidin $C_7H_8O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (S. 165). B. {Aus α,β -Dimethyl- α -cyan-glutaconsäure-diäthylester (R., TH., Soc. 87, 1697)}; der hierbei von ROGERSON, THORPE als Ausgangsmaterial benutzte Dimethyl- α -cyan-glutaconsäure-diäthylester ist nach THORPE (Proc. Chem. Soc. 28, 52; C. 1912 II, 185) und BLAND, THORPE (Soc. 101, 887) als β,γ -Dimethyl- α -cyan-glutaconsäure-diäthylester zu formulieren (vgl. s. KON, NANJ, Soc. 1931, 564, 571). 

3,2,6-Dioxy-4-methyl-3-äthyl-pyridin $C_8H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (S. 167). B. Aus dem Äthylester-nitril der tiefschmelzenden Form der β -Methyl- α -äthyl-glutaconsäure¹⁾ beim Behandeln mit Salzsäure (BLAND, THORPE, Soc. 101, 889). Bei 4-stdg. Erhitzen von 2,6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-3-cyan-pyridin mit der 5-fachen Menge konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (RUZICKA, FORNASIR, Helv. 2, 344). Bei 10-stdg. Kochen von 2,6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-3-cyan-pyridin mit der 8-fachen Menge 48%iger Bromwasserstoffsäure (R., F.). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 175°; ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol (R., F.). — Bei 4-stdg. Erhitzen mit 2 Tln. Phosphoroxychlorid auf 200—210° entsteht 2,6-Dichlor-4-methyl-3-äthyl-pyridin (R., F.). Gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid im Rohr auf 200—220° die Verbindung $C_8H_9NCl_2$ (?) (Ol; siedet im Hochvakuum bei ca. 150°) (R., F.). — Die wäbr. Lösung wird beim Aufbewahren blau; die blaue Lösung wird durch Versetzen mit Säuren oder Alkalien wieder entfärbt (R., F.). Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine violette Färbung (R., F.). — $C_8H_{11}O_3N + HBr$. Schmilzt krystallwasserhaltig bei 80—81°, wasserfrei bei 165° (R., F.). Schwer löslich in Chloroform. 

5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_9H_{11}O_2N$.

1. 6,7-Dioxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. 

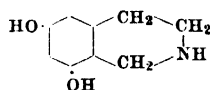
2-Methyl-6,7-dioxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin $C_{10}H_{13}O_2N$ = $(HO)_2C_6H_3 \begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ B. Aus 2-Methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (PYMAN, Soc. 97, 275). — Fast farblose Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). F: 221—222° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Reduziert heiße Silbernitrat-Lösung und siedende Fehling'sche Lösung. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine tiefgrüne Färbung. — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 277° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 191—192° (korr.).

2-Methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin $C_{12}H_{17}O_4N$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ (S. 169). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Chloroform: TINKLER, Soc. 101, 1253.

¹⁾ Zur Konstitution dieser Säure vgl. KON, WATSON, Soc. 1932, 4, 10.

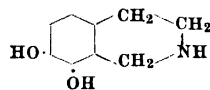
2. **6.8-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

2-Methyl-6-oxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{11}H_{15}O_2N = (HO)(CH_3 \cdot O)C_9H_8N \cdot CH_3$. B. Aus Hydrokotarnin (Syst. No. 4425) beim Behandeln mit Natrium und siedendem Amylalkohol, neben anderen Produkten (PYMAN, REMFRY, Soc. 101, 1606). — Nadeln (aus Essigester). F: 202—203° (korr.). — $C_{11}H_{15}O_2N + HI$. Tafeln (aus Wasser). F: 224—225° (korr.).



3. **7.8-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

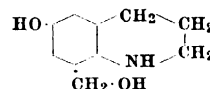
2-Methyl-7.8-dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{10}H_{13}O_2N = (HO)_2C_9H_8N \cdot CH_3$. — Hydrochlorid $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. B. Beim Erhitzen von 2-Methyl-7-oxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit konz. Salzsäure auf 150° (PYMAN, REMFRY, Soc. 101, 1606). Nadeln (aus Wasser). F: 280° (korr.) (Zers.). Die wäßr. Lösung färbt sich bei Zusatz von Natronlauge schwarz infolge Oxydation. Gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.



2-Methyl-7-oxy-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{11}H_{15}O_2N = (HO)(CH_3 \cdot O)C_9H_8N \cdot CH_3$. B. Aus Hydrokotarnin (Syst. No. 4425) beim Behandeln mit Natrium und siedendem Amylalkohol (PYMAN, REMFRY, Soc. 101, 1606). — Tafeln (aus Alkohol). F: 163—164° (korr.).

2-Methyl-8-methoxy-7-benzoyloxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{18}H_{19}O_3N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_9H_8N \cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 121—122° (korr.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (PYMAN, REMFRY, Soc. 101, 1607). — $C_{18}H_{19}O_3N + HBr$. Blättchen (aus Wasser). F: 264° (korr.) (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **6-Oxy-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{10}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



1-Methyl-6-methoxy-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3 \cdot O)(HO \cdot CH_2)C_9H_8N \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von 1-Methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Formaldehyd auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KINDLER, B. 49, 2662). — Gelbes Öl. Kp_{10} : 203—207°. — Pikrat. F: 130°.

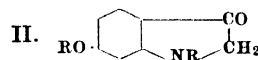
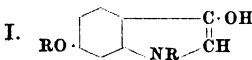
6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_8H_7O_2N$.

1. **2.3-Dioxy-indolenin** $C_8H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{OH}$ bzw. **2.3-Dioxy-indol** $C_8H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{OH}$ ist desmotrop mit Dioxindol, Syst. No. 3239.

2. **3.6-Dioxy-indol** bzw.

6-Oxy-3-oxo-indolin $C_8H_7O_2N$, I. Formel I bzw. II ($R = H$).

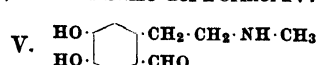
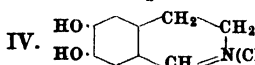
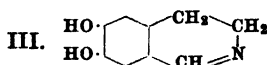


1-Benzoyl-3-oxy-6-benzoyloxy-indol bzw. **1-Benzoyl-6-benzoyloxy-3-oxo-indolin** $C_{18}H_{15}O_4N$, Formel I bzw. II ($R = C_6H_5 \cdot CO \cdot$), **1-Benzoyl-6-benzoyloxy-indoxyl**. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf jodwasserstoffsäures ω -Amino-2.4-dioxy-acetophenon in Kalilauge oder Pyridin (TUTIN, Soc. 97, 2515). — Prismen (aus Alkohol). F: 136—137°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge ω -Benzamino-2.4-dioxy-acetophenon.

2. Dioxy-Verbindungen $C_9H_9O_2N$.

1. **6.7-Dioxy-3.4-dihydro-isochinolin** $C_9H_9O_2N$, Formel III.

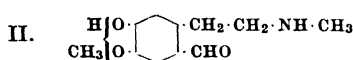
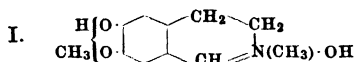
Hydroxymethylat, **2-Methyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd** bzw. **4.5-Dioxy-2-[β -methylamino-äthyl]-benzaldehyd** $C_{10}H_{13}O_2N$, Formel IV bzw. V. Die Konstitution der Base entspricht der Formel V, die der Salze der Formel IV.



— Chlorid $C_{10}H_{12}O_2N \cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumchlorid mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (PYMAN, *Soc.* 97, 276). Gelblich-grüne Nadeln mit $1\frac{1}{2} H_2O$ (aus feuchtem Aceton). Schmilzt wasserfrei bei 276° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Natronlauge oder überschüssiger Soda-Lösung die Anhydroverbindung (s. u.). — Pikrat. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 236° (korr.) (Zers.).

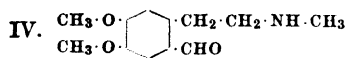
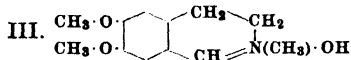
Anhydro-[2-methyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd] $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Tiefgelbe Nadeln mit $1\frac{1}{4} H_2O$; gelbe Tafeln mit 1 H_2O (aus feuchtem Alkohol); gelbbraune wasserfreie Spieße (aus absol. Alkohol). *F.*: 222° (korr.; Zers.) (P., *Soc.* 97, 276). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, Soda-Lösung und Ammoniak, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Chloroform, sehr schwer in anderen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Säuren und Natronlauge. — Reduziert heiße Silbernitrat-Lösung, nicht aber siedende FEHLINGSche Lösung. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° das Jodmethylat des 6(oder 7)-Oxy-7(oder 6)-methoxy-3.4-dihydro-isochinolins und eine Verbindung dieses Salzes mit 2-Methyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd. — $NaC_{10}H_{10}O_2N$. Rote Nadeln mit $6H_2O$ (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei längerem Erhitzen auf 120° entweichen $5H_2O$.

2-Methyl-6(oder 7)-oxy-7(oder 6)-methoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd bezw. **4(oder 5)-Oxy-5(oder 4)-methoxy-2-[β -methylamino-äthyl]-benzaldehyd** $C_{11}H_{15}O_3N$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. *B.* Das normale Jodid entsteht neben der Verbindung $(HO)_2C_6H_3N(CH_3) \cdot O \cdot (CH_3 \cdot O)C_6H_4N(CH_3) \cdot I$ (s. u.) beim Erhitzen von Anhydro-[2-methyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd] (s. o.) mit Methyljodid auf 100° (PYMAN, *Soc.* 97, 277). — Normales Chlorid $C_{11}H_{14}O_2N \cdot Cl$. *B.* Durch Einw. von Silberchlorid



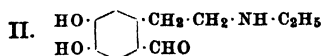
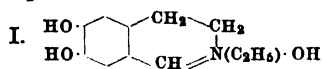
auf das normale Jodid (s. u.) (P.). Gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus wäßr. Aceton). Das krystallwasserhaltige Salz sintert bei ca. 140° und zersetzt sich bei 155° (korr.), das wasserfreie Salz zersetzt sich bei 198° (korr.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Liefert beim Behandeln mit warmem Ammoniak die Verbindung $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3N(CH_3) \cdot O \cdot (CH_3 \cdot O)C_6H_4N(CH_3) \cdot Cl$ (s. u.). — Verbindung des Chlorids mit 2-Methyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd $(HO)_2C_6H_3N(CH_3) \cdot O \cdot (CH_3 \cdot O)C_6H_4N(CH_3) \cdot Cl$. *B.* Aus dem entsprechenden Jodid (s. u.) beim Behandeln mit Silberchlorid (P.). Gelbe Prismen mit 1 H_2O (aus Alkohol). *F.*: $186-187^\circ$ (korr.). — Verbindung des Chlorids mit 2-Methyl-6(oder 7)-oxy-7(oder 6)-methoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3N(CH_3) \cdot O \cdot (CH_3 \cdot O)C_6H_4N(CH_3) \cdot Cl$. *B.* Durch Einw. von warmem Ammoniak auf das normale Chlorid (P.). Orangefarbene Prismen mit $3\frac{1}{2} H_2O$ (aus Alkohol). *F.*: 135° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — Normales Jodid $C_{11}H_{14}O_2N \cdot I$. *B.* s. o. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 218° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Verbindung des Jodids mit 2-Methyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd $(HO)_2C_6H_3N(CH_3) \cdot O \cdot (CH_3 \cdot O)C_6H_4N(CH_3) \cdot I$. *B.* s. o. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). *F.*: $181-182^\circ$ (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Gibt mit wäßr. Ferrichlorid-Lösung eine grüne Färbung.

2-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd bezw. **4.5-Dimethoxy-2-[β -methylamino-äthyl]-benzaldehyd** $C_{12}H_{17}O_3N$, Formel III bezw. IV (*S.* 170). Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III. *B.* Bei der Oxydation von di-Laudanosin mit Mercuriacetat (GADAMER, *Ar.* 253, 281, 283). — Zur



Lichtabsorption von Lösungen der freien Base in Ammoniak, Natronlauge, wäßr. Methylamin-, Dimethylamin-, Trimethylamin-Lösung und Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung im ultravioletten Gebiet vgl. TINKLER, *Soc.* 105, 997. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Chlorids in Wasser: T., *Soc.* 101, 1253. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (PYMAN, *Soc.* 97, 269). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure 2-Methyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumchlorid (Py., *Soc.* 97, 276). Beim Erwärmen mit Methyljodid und Aceton in Gegenwart einer Spur Alkali auf dem Wasserbad entsteht das Jodmethylat des [4.5-Dimethoxy-2-(β -dimethylamino-äthyl)-benzal]-acetons (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 501) (PERKIN, *Soc.* 109, 905 Anm.).

2-Äthyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd bzw. **4.5-Dioxy-2-[β-äthylamino-äthyl]-benzaldehyd** $C_{11}H_{15}O_2N$, Formel I bzw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — Chlorid $C_{11}H_{14}O_2N \cdot Cl$.

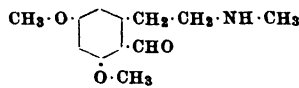
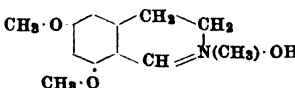
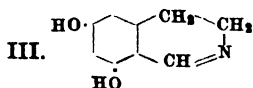


Gelbe Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 104° (korr.), wasserfrei bei $201-202^\circ$ (korr.; Zers.) (PYMAN, Soc. 97, 280). Liefert beim Behandeln mit Alkalien die Anhydroverbindung (s. u.). — Pikrat. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191° (korr.; Zers.).

Anhydro-[2-äthyl-6.7-dioxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd] $C_{11}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 235° (korr.; Zers.) (PYMAN, Soc. 97, 280).

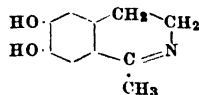
2. 6.8-Dioxy-3.4-dihydro-isochinolin $C_9H_9O_2N$, Formel III.

2-Methyl-6.8-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd bzw. **4.6-Dimethoxy-2-[β-methylamino-äthyl]-benzaldehyd** $C_{12}H_{17}O_3N$, Formel IV bzw. V. Die Konstitution der Base entspricht der Formel V, die der Salze der Formel IV. B. Bei der Oxydation von 2-Methyl-6.8-dimethoxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin in verd. Schwefelsäure mit Braunstein (SALWAY, Soc. 99, 1324). — Gummiartige Masse. Leicht löslich in

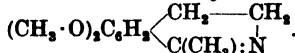


Wasser. — Physiologische Wirkung: LAIDLAW, Soc. 99, 1321. — $C_{12}H_{16}O_2N \cdot Cl$. Farblose Nadeln mit $2H_2O$ (aus absol. Alkohol + Essigester). F: 95° . Hygroskopisch. — $C_{12}H_{16}O_2N \cdot Br$. Gelbliche Nadeln mit $1H_2O$ (aus Alkohol + Essigester). Schmilzt wasserhaltig bei 100° , wasserfrei bei 164° . Leicht löslich in Alkohol und Wasser mit gelber Farbe. — $C_{12}H_{16}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: $131-132^\circ$. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: $155-156^\circ$.

3. 6.7-Dioxy-1-methyl-3.4-dihydro-isochinolin $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



6.7-Dimethoxy-1-methyl-3.4-dihydro-isochinolin $C_{12}H_{15}O_3N$ =

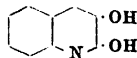


Toluol mit Phosphorpentoxyd (KAUFMANN, RADOSEVIĆ, B. 49, 683). — Nadeln (aus Ligroin). F: 108° . — Die Salze fluorescieren in alkoholischer und wäßriger Lösung blau. — Hydrochlorid. F: 200° . Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Verkohlt bei 205° .

7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

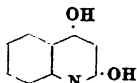
1. Dioxy-Verbindungen $C_8H_7O_2N$.

1. 2.3-Dioxy-chinolin. 3-Oxy-carbostyryl $C_8H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmoptrope Form (S. 171). B. Entsteht neben Indol-carbonsäure-(2), wenn man eine alkoh. Lösung von 1 Mol des Kaliumsalzes des Oxalsäure-mono-o-toluidids und 2 Mol Natriumäthylat eindampft und den Rückstand auf $340-350^\circ$ erhitzt (MADELUNG, B. 45, 3524). Aus Isatin und Diazomethan in Äther (HELLER, B. 52, 742; vgl. ARNDT, EISTERT, ENDER, B. 62 [1929], 48, 53). — Verhalten gegen überschüssige Diazomethan-Lösung: H.; vgl. A., E., EN., B. 62, 55.



2 (oder 3) - Oxy - 3 (oder 2) - acetoxy - chinolin $C_{11}H_9O_3N$ = $NC_6H_4(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 2.3-Dioxy-chinolin mit überschüssigem Acetanhydrid (HELLER, B. 52, 743; vgl. MADELUNG, B. 45, 3525). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211° (M.), $214-215^\circ$ (H.).

2. 2.4-Dioxy-chinolin, 4-Oxy-carbostyryl $C_8H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmoptrope Form (S. 171). B. Beim Kochen von 2-Nitro-benzoylmalonensäure-diäthylester mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (GABRIEL, B. 51, 1507). Entsteht als Nebenprodukt beim



Kochen von [2-Phthalimido-benzoyl]-cyanessigsäureäthylester mit Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure (G.). Aus 2,4-Dioxy-3-cyan-chinolin beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphoniumjodid (G.). — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,30) und Eisessig auf dem Wasserbad 3-Nitro-2,4-dioxy-chinolin (G.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 222992, 252917, 272975; C. 1910 II, 258; 1912 II, 1793; 1914 I, 1617; *Frdl.* 10, 859; 11, 406, 407. — Die Lösung in alkoh. Ammoniak wird an der Luft blau, besonders schnell bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd (G.). — Hydrojodid. Citronengelb (G.).

3-Nitro-2,4-dioxy-chinolin $C_9H_6O_4N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(OH):C:NO}_2 \\ \text{N} \text{---} \text{C:OH} \end{matrix}$. B. Beim Erwärmen

von 2,4-Dioxy-chinolin mit Salpetersäure (D: 1,30) und Eisessig auf dem Wasserbad (GABRIEL, B. 51, 1508). Beim Erwärmen von 3-Nitroso-2,4-dioxy-chinolin (Syst. No. 3237) oder 3-Nitroso-2-amino-4-oxy-chinolin (Syst. No. 3237) mit Salpetersäure (D: 1,34) (G., B. 51, 1508, 1511). — Schwefelgelbe Prismen (aus Eisessig). Verfärbt sich von etwa 216—218° an und zersetzt sich bei etwa 225°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, schwer in siedendem Eisessig. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalien. Addiert 1 Mol Ammoniak. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 2,4-Dichlor-3-nitro-chinolin. — Silber-salz. Citronengelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen.

3. 1,3-Dioxy-isochinolin, 3-Oxy-isocarbostyryl bzw. **1,3-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, Homophthalsäureimid, Homophthalimid** $C_9H_7O_3N$, Formel I bzw. II,

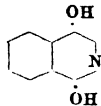
bzw. weitere desmotrope Formen (S. 176). Verhält sich beim Titrieren mit Kalilauge wie eine einbasische Säure (DIECKMANN, B. 47, 1433).

4. 1,4-Dioxy-isochinolin, 4-Oxy-isocarbostyryl $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel (S. 176). Gibt mit Isatinchlorid oder Isatin- α -anil [Indol-(2)]-

[1-oxy-isochinolin-(3)]-indigo $\left(C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{C} = \text{C} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{matrix} \end{matrix} > C_6H_4 \right)$ (Syst. No. 3623)

(FELIX, FRIEDLAENDER, M. 31, 70). — Verwendung als photographischer Entwickler: Höchster Farb., D. R. P. 283085; C. 1915 I, 776.

5. 6,7-Dioxy-isochinolin $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

6,7-Dimethoxy-isochinolin $C_{11}H_{11}O_4N = NC_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ (S. 177). HO  Krystallpulver (aus Äther). F: 94,5° (DOBSON, PERKIN, Soc. 99, 137).

Hydroxymethylat, **2-Methyl-6,7-dimethoxy-isochinoliniumhydroxyd** $C_{11}H_{11}O_4N = (HO)(CH_3)NC_6H_4(O \cdot CH_3)_2$ (S. 177). B. Neben Veratrumsäure beim Kochen einer alkal. Lösung des methylschwefelsauren N-Methyl-papaveraldiniumhydroxyds (S. 481) (MASON, PERKIN, Soc. 105, 2016). — Das methylschwefelsaure Salz (s. u.) liefert bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung 4,5-Dimethoxy-2-methylcarbaminyphenylglyoxylsäure (Ergw. Bd. X, S. 516) (M., P., Soc. 105, 2023). — $C_{11}H_{11}O_4N \cdot O \cdot SO_3H$. Citronengelbe Krystalle (aus 90°/igem Alkohol). F: 257—259°. — $2C_{11}H_{11}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$. — Methylschwefelsaures Salz $C_{11}H_{11}O_4N \cdot O \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 202—203°. Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol. — Pikrat. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 221—223°.

2-Veratroyl-6,7-dimethoxy-isochinoliniumhydroxyd $C_{20}H_{21}O_6N = (HO)[(CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 \cdot CO]NC_6H_4(O \cdot CH_3)_2$. — Chlorid $C_{20}H_{20}O_6N \cdot Cl$. B. Aus 6,7-Dimethoxy-isochinolin und Veratrylchlorid in Äther (MASON, PERKIN, Soc. 105, 2024). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 177—178°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Chloroform. Wird beim Aufbewahren an der Luft farblos. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

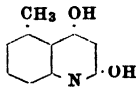
6. 7,8-Dioxy-isochinolin $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

7,8-Dimethoxy-isochinolin $C_{11}H_{11}O_4N = NC_6H_4(O \cdot CH_3)_2$. B. Entsteht in geringer Menge, wenn man [2,3-Dimethoxy-benzal]-aminoacetal in 72°/iger Schwefelsäure löst, die Lösung bei 0° mit Chlorwasserstoff sättigt und einige Tage zuerst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur aufbewahrt (PERKIN, ROBINSON, Soc. 105, 2382). — Pikrat $C_{11}H_{11}O_4N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Methyläthylketon).

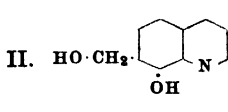
7. α -x-Dioxy-isochinolin $C_9H_7O_4N = NC_6H_4(OH)_2$. B. Beim Schmelzen von Isochinolin-sulfonsäure-(5 oder 8) mit Kaliumhydroxyd bei 300° (WEISSGERBER, B. 47, 3180). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 273° (Zers.). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, löslich in heißem Wasser und in Soda-Lösung. — Gibt mit Diazoniumverbindungen orangefarbene Farbstoffe.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_2N$.

1. **2.4-Dioxy-5-methyl-chinolin, 4-Oxy-5-methyl-carbo-styryl** $C_{10}H_8O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 6-Nitro-2-methyl-benzoylmalonsäurediäthylester mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (GABRIEL, THIEME, B. 52, 1086). — Krystallpulver. Schmilzt nicht bis 300°. Löslich in Alkalien. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 5-Methyl-chinolin. Gibt beim Kochen mit Phosphoroxychlorid 2.4-Dichlor-5-methyl-chinolin. — Gibt beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung eine tiefblaue Färbung.



2. **8-Oxy-5(oder 7)-oxymethyl-chinolin** $C_{10}H_8O_2N$, Formel I oder II (S. 179). B. (Die Verbindung mit ... (MANASSE, B. 27, 2412; 35, 3846); vgl. COHN, J. pr. [2] 83, 499). — Verbindung mit Formaldehyd $C_{10}H_8O_2N + CH_2O$. Krystallpulver (aus Alkohol). Löslich in Salzsäure und Natronlauge mit gelber Farbe. Gibt mit Jod-Kaliumjodid-Lösung einen blauschwarzen, mit Natriumnitrit einen rostbraunen Niederschlag. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Formaldehyd und Natronlauge die Verbindung $(C_{12}H_8O_2N)_x$ (s. u.).

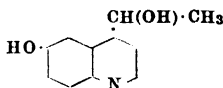


Verbindung $(C_{12}H_8O_2N)_x$. B. Beim Erwärmen von 8-Oxy-chinolin oder der Formaldehyd-Verbindung des 8-Oxy-5(oder 7)-oxymethyl-chinolins mit überschüssigem Formaldehyd und Natronlauge auf dem Wasserbad (C., J. pr. [2] 83, 499). — Gelbliches amorphes Pulver. Schmilzt nicht bis 250°. Löslich in Pyridin, heißem Phenol und siedendem Nitrobenzol, unlöslich in siedendem Alkohol, Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Benzol; leicht löslich in Eisessig und verd. Salzsäure. — Färbt sich am Licht oder beim Erwärmen grün. Zersetzt sich oberhalb 250° unter Abspaltung von Formaldehyd. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferri cyanid in Kalilauge ein tiefgrünes Pulver (unlöslich in Alkohol, Aceton, siedendem Anilin und Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe). Die Verbindung $(C_{12}H_8O_2N)_x$ kuppelt mit p-Diazo-benzolsulfonsäure zu einem roten Produkt. — Gibt mit salzsaurer Ferrichlorid-Lösung eine grüne Lösung, mit konz. Schwefelsäure ein tiefgelbes Pulver. — Natriumsalz und Kaliumsalz sind gelb.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{11}O_2N$.

1. **6-Oxy-4-[α-oxy-äthyl]-chinolin, Methyl-[6-oxy-chinoly]- (4)]-carbinol** $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

6-Methoxy-4-[α-oxy-äthyl]-chinolin, Methyl-[6-methoxy-chinoly]- (4)]-carbinol $C_{12}H_{13}O_2N = NC_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.



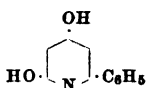
B. Bei der Reduktion von 6-Methoxy-4-acetyl-chinolin mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (KAUFMANN, KUNKLER, PEYER, B. 46, 62). — Nadeln. F: 120° bis 121°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin. Die verdünnte schwefelsaure Lösung fluoresciert blau. — Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak eine smaragdgrüne Färbung. Färbt sich mit essigsaurem Phenylhydrazin nach längerem Kochen orangerot.

2. **2.3(oder 2.4 oder 3.4)-Dioxy-6.8-dimethyl-chinolin vom Schmelzpunkt 242°** $C_{11}H_{11}O_2N = NC_6H_3(CH_3)_2(OH)_2$. B. Aus 5.7-Dimethyl-isatin und Diazomethan in Äther (HELLER, B. 52, 744). — Prismen (aus Methanol). F: 242° (Zers.). Unlöslich in verd. Alkalilauge.

3. **2.3(oder 2.4 oder 3.4)-Dioxy-6.8-dimethyl-chinolin vom Schmelzpunkt 253°** $C_{11}H_{11}O_2N = NC_6H_3(CH_3)_2(OH)_2$. B. Aus Tetramethylisatoid (S. 403) und Diazomethan in Äther (HELLER, B. 52, 744; vgl. HANTZSCH, B. 56 [1923], 2117). — Krystalle (aus Methanol). F: 253° (Zers.); löslich in heißem Aceton, schwer löslich in Benzol und Methanol; unlöslich in Alkalilauge (He.).

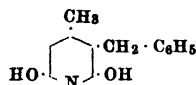
8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.

1. **4.6-Dioxy-2-phenyl-pyridin** $C_{11}H_8O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Durch 3-stündiges Erhitzen von 3 g Dehydrobenzoylessigsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 287) mit 8 g konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 135—150° (SCHÖTTLE, H. 47, 673; C. 1916 I, 929). — Krystalle (aus Alkohol). F: 244—245°. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und



heißem Benzol, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin; schwer löslich in heißer Salzsäure. — Reagiert nicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Aminen.

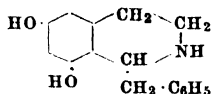
2. 2,6-Dioxy-4-methyl-3-benzyl-pyridin $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β -Methyl- α -benzyl- γ -cyan-glutaconsäure-diäthylester beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge oder Behandeln mit verd. Salzsäure (BLAND, THORPE, *Soc.* 101, 1743; vgl. KON, NANJİ, *Soc.* 1931, 560, 572). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 176°; löslich in Soda-Lösung (BL., TH.). — Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung eine weinrote Färbung (BL., TH.).



Dibenzoylderivat $C_{27}H_{21}O_4N = NC_{13}H_{11}(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2,6-Dioxy-4-methyl-3-benzyl-pyridin und Benzoylchlorid in Natronlauge (BLAND, THORPE, *Soc.* 101, 1743). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 133°.

9. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$.

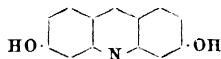
6,8-Dioxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{18}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-6,8-dimethoxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{19}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot NC_{16}H_{14}(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlor-methylat des 6,8-Dimethoxy-1-benzyl-3,4-dihydro-isochinolins bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (SALWAY, *Soc.* 99, 1324). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 52°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure 4,6-Dimethoxy-2-[β -methylamino-äthyl]-benzaldehyd (S. 242). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 195° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

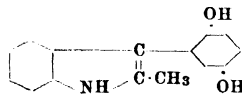
10. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

1. 3,6-Dioxy-acridin $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.



B. Beim Erhitzen von 3,6-Diamino-acridin mit 45%iger Schwefelsäure im Rohr auf 195° (BENDA, *B.* 45, 1794). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Orange bis ockergelbe Nadelchen. Färbt sich bei ca. 275° rot, schmilzt noch nicht bei 300°. Leicht löslich in 50%iger Essigsäure mit ziemlich starker Fluorescenz, löslich in heißem Methanol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, löslich in heißem Eisessig, unlöslich oder sehr schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln und in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz; löst sich in 2,5 n-Salzsäure leichter als in 1n- und in 5 n-Salzsäure; löslich in 2 n-Soda-Lösung, in Ammoniak und in 1n-Natronlauge. Die Lösungen in Alkalien sind intensiver gelb als die Lösungen in Salzsäure; alle fluorescieren schwach grün. — Hydrochlorid. Bräunlichgelbe Blättchen (aus 2,5 n-Salzsäure).

2. 2-Methyl-3-[2,5-dioxy-phenyl]-indol $C_{15}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-3-[2,5-diacetoxy-phenyl]-indol $C_{19}H_{17}O_4N = HNC_6H_4(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von [2-Methyl-indolyl-(3)]-benzochinon-(1,4) mit Acetanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (MÖHLAU, REDLICH, *B.* 44, 3611). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 132°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. Ziemlich beständig gegen wäbr. Alkalien. Wird durch Salzsäure leicht verseift.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{15}O_2N$.

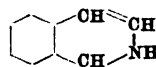
1. 6,8-Dioxy-1-benzyl-3,4-dihydro-isochinolin $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



6,8-Dimethoxy-1-benzyl-3,4-dihydro-isochinolin $C_{18}H_{21}O_3N = NC_6H_5(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenylacessigsäure-

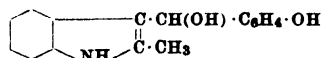
[3.5-dimethoxy- β -phenäthylamid] mit Phosphorpentoxyd in Xylol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (SALWAY, *Soc.* 99, 1323). — Zähes Öl. — Das Chlormethylat gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Methyl-6.8-dimethoxy-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin. — $C_{16}H_{15}O_2N + HCl$. Prismen mit $2H_2O$ (aus Alkohol + Essigester oder aus Wasser). F: 181° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 184° . Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

2. 1-[3.4-Dioxy-benzyl]-1.2-dihydro-isochinolin $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-1-[6-nitro-3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2-dihydro-isochinolin $C_{19}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot NC_6H_3(CH_3)_2(O \cdot CH_3)_2$. B. Beim Kochen von 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol mit Isochinolinjodmethylat und Natriumäthylat-Lösung (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* 105, 1459). — Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 145° . Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Methanol, schwer löslich in Äther und Petroläther; die Lösung in verd. Salzsäure ist gelb. Wird durch heißen Eisessig zersetzt.

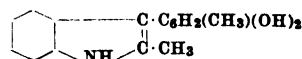
3. 2-Methyl-3-[4. α -dioxy-benzyl]-indol $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-3-[4. α -dimethoxy-benzyl]-indol $C_{18}H_{19}O_2N = HNC_6H_4(CH_3) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus α -Methyl-indol und Anisaldehyd in methylalkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, B. 46, 2143). — Blättchen (aus Methanol). F: 151° . Sehr leicht löslich in Methanol. — Färbt sich an der Luft rot.

2-Methyl-3-[4-methoxy- α -äthoxy-benzyl]-indol $C_{19}H_{21}O_2N = HNC_6H_4(CH_3) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus α -Methyl-indol und Anisaldehyd in alkoh. Natronlauge (SCHOLTZ, B. 46, 2142). — Tafeln (aus Alkohol). F: 133° .

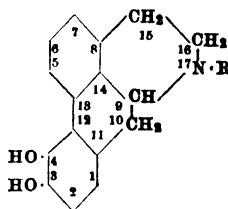
4. 2-Methyl-3-[2.5-dioxy-4-methyl-phenyl]-indol $C_{18}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-3-[2.5-diacetoxy-4-methyl-phenyl]-indol $C_{20}H_{19}O_4N = HNC_6H_4(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Beim Kochen von 5-[2-Methyl-indolyl-(3)]-toluchinon mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (MÖHLAU, REDLICH, B. 44, 3613). — Nadeln (aus Ligroin + Essigester). F: 146° . Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Petroläther.

5. 3.4-Dioxy-noraporphin $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel (R = H).

3.4-Dioxy-aporphin, Apomorphin $C_{17}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3) (S. 187). Bezifferung der vom Namen Apomorphin abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. — Plättchen (aus Chloroform + Petroläther). F: 195° (Zers.) (TIFFENEAU, POCHER, *Bl.* [4] 17, 118). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: GOMPEL, HENRI, *C. r.* 157, 1422. — Liefert bei 20 bis 30-stgd. Erhitzen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad O.O-Diacetyl-apomorphin (S. 247) und „Triacetyl-apomorphin“ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 333) (T., Po., *Bl.* [4] 17, 116). — Physiologische Wirkung auf glatte Muskeln (Froschmagen): FUJITANI, *Ar. Ph.* 62, 125, 128. — Gibt beim Erhitzen mit Mercurchlorid und Natriumacetat-Lösung einen blauen, in Amylalkohol löslichen Farbstoff; die Reaktion tritt noch in einer Verdünnung von 1:500000 ein (GRIMBERT, LECLÈRE, *C.* 1916 II, 774). Gibt mit Titanschwefelsäure eine violette Färbung (DENIGÈS, *Bl.* [4] 19, 310). Liefert mit Arsenwolframsäure oder mit Arsenmolybdänwolfram-Lösung eine indigoblaue Verbindung, die sich in Amylalkohol mit blauer, in Benzol mit violetter Farbe löst; die Lösung in Äther wird bei Zusatz von Zinnchlorür smaragdgrün (PALET, *C.* 1918 I, 1195). Beim Schütteln von Apomorphin mit Kaliumferriocyanid-Lösung und Benzol wird die Benzol-Schicht amethystfarben; Apomorphin läßt sich so noch in einer Verdünnung von 0,003 mg in 1 cm³ nachweisen (FEINBERG, *H.* 84, 374; WINTERSTEIN, *C.* 1919 I, 849). Apomorphin gibt mit Formaldehyd und Schwefelsäure eine blauviolette Färbung (WOLFF, *Ch. Z.* 43, 555). — Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* 32, 128. — Zur Prüfung von Apomorphin auf Reinheit vgl. HARNACK, HILDEBRANDT, *Ar. Ph.* 65, 38; *C.* 1910 I, 949, 950; FREIERICH, *C.* 1910 I, 949, 950; VOSWINKEL, *C.* 1910 I, 949; BOHRINGER & Sohn, *P. C. H.* 51, 730. — Colorimetrische Bestimmungen von Apomorphin durch Oxydation in alkal. Lösung: CARLINFANTI, SCERBA, *C.* 1919 II, 395.



bis 3142]

— $C_{17}H_{17}O_2N + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Brechungsindex der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 416. $[\alpha]_D^{20}$: —46,3° (sehr verd. Salzsäure; $c = 0,5$) (FEINBERG, *H.* **84**, 376). — Salz der Unterschwefligsäure $2C_{17}H_{17}O_2N + H_2S_2O_4 + 3H_2O$. Krystalle (aus Methanol). Verhalten beim Aufbewahren an der Luft mit Aceton und salzsaurem Apomorphin: WINTERSTEIN, *C.* **1919 I**, 849.

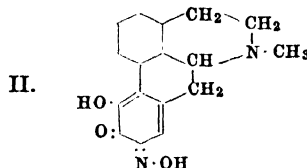
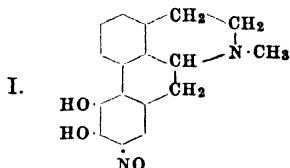
O.O-Diacetyl-apomorphin $C_{21}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot NC_{16}H_{13}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben „Triacetylapomorphin“ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 333) bei 20—30-stdg. Erwärmen von Apomorphin oder salzsaurem Apomorphin mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (TIFFENEAU, PORCHER, *Bl.* [4] **17**, 118). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). *F.*: 129°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —67,3° (Hydrochlorid in wäßr. Lösung), —47,2° (in Essigsäureanhydrid).

O.O-Dibenzoyl-apomorphin $C_{31}H_{25}O_4N = CH_3 \cdot NC_{16}H_{13}(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ (*S.* 189). *B.* Aus Apomorphin und Benzoylchlorid in Pyridin (PAOLINI, *R. A. L.* [5] **22 II**, 124). — Krystalle (aus Petroläther). *F.*: 156° (*P.*). — Gibt mit Bromcyan in Chloroform auf dem Wasserbad 5.6-Dibenzoyloxy-1-[β -methylcyanamino-äthyl]-phenanthren (v. BRAUN, AUST, *B.* **50**, 44).

Apomorphin-hydroxymethylat, N-Methyl-apomorphiniumhydroxyd $C_{16}H_{21}O_3N = (HO)(CH_3)_2NC_{16}H_{12}(OH)_2$ (*S.* 189). *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von Apomorphin mit Dimethylsulfid und Umsetzen des entstandenen methylschwefligsauren Salzes mit Kaliumbromid-Lösung (GERBER, D. R. P. 228247; *C.* **1910 II**, 1695; *Frdl.* **10**, 1211). — Verhalten des methylschwefelsauren Salzes beim Kochen mit Alkalilauge: GADAMER, *Ar.* **253**, 271. — Salz der methylschwefligen Säure. *B.* s. o. Äußerst hygroskopisch; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Äther (GE.).

O.O-Diacetyl-apomorphin-hydroxymethylat $C_{22}H_{25}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_{16}H_{12}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{22}H_{25}O_4N \cdot I$. *B.* Aus O.O-Diacetyl-apomorphin und Methyljodid (TIFFENEAU, PORCHER, *Bl.* [4] **17**, 119). Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 233°. 6 g lösen sich in ca. 10 g heißem Alkohol.

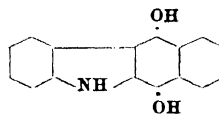
2-Nitroso-apomorphin $C_{17}H_{16}O_3N_2$, Formel I, s. unter der Formel II, Syst. No. 3240.



11. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$.

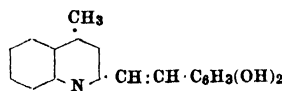
1. 1.4-Dioxy-2.3-benzo-carbazol $C_{16}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

1.4-Diacetoxy-2.3-benzo-carbazol $C_{20}H_{15}O_4N = HNC_{16}H_9(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Benzo-carbazol-chinon-(1.4) mit Essigsäureanhydrid, Eisessig, Natriumacetat und etwas Zinkstaub (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3721). — Hellgrün fluoreszierende Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 244°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid 2.3-Benzo-carbazol-chinon-(1.4).



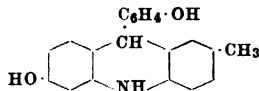
2. 4-Methyl-2-[3.4-dioxy-styryl]-chinolin $C_{18}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

4-Methyl-2-[4-oxy-3-methoxy-styryl]-chinolin $C_{19}H_{17}O_2N = NC_8H_5(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Kondensation von Vanillin mit 2.4-Dimethyl-chinolin bei 110—115° (SPALLINO, CUCCHIARONI, *G.* **42 I**, 524). — Goldgelbe Schuppen. *F.*: 217°. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 256°.



12. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

6-Oxy-2-methyl-9-[4-oxy-phenyl]-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

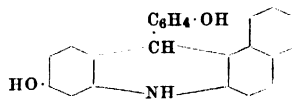


6-Oxy-2-methyl-9-[4-methoxy-phenyl]-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{19}O_2N$ = $HO \cdot C_6H_3 \text{---} \text{CH}(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \text{---} NH \text{---} C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-4'-methoxy-benzhydrol und p-Toluidin bei 160° (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 975). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Benzol + Petroläther). *F.*: 110°. Wird an der Luft schnell rotbraun.

Monoacetylderivat $C_{23}H_{21}O_3N$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 976). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Zersetzt sich bei 140°.

13. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_2N$.

1. 6-Oxy-9-[4-oxy-phenyl]-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{23}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

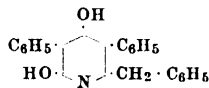


6-Oxy-9-[4-methoxy-phenyl]-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{24}H_{19}O_2N$ = $HO \cdot C_6H_3 \text{---} \text{CH}(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \text{---} NH \text{---} C_{10}H_6$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-4'-methoxy-benzhydrol und β -Naphthylamin bei 160° (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 976). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Benzol + Petroläther). — Wird nach einiger Zeit dunkel.

Monoacetylderivat $C_{26}H_{21}O_3N$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 976). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 110°.

2. 4.6-Dioxy-3.5-diphenyl-2-benzyl-pyridin $C_{24}H_{19}O_2N$,

s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (*S.* 195). *B.* {Bei der Einw.; *C.* 1906 I, 369}; WEDEKIND, *A.* 378, 281). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 260°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, Aceton und Chloroform. Löslich in Alkalicarbonaten und Alkalilaugen, schwer löslich in konz. Salzsäure. — Wird durch alkal. Kaliumpermanganat-Lösung zu Benzoesäure oxydiert. Ist sehr beständig gegen verschiedene Reduktionsmittel. Reagiert nicht mit Brom in Eisessig. — Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung eine intensiv rotbraune Färbung.

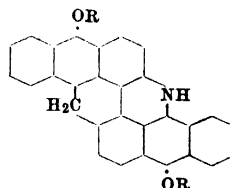


4.6-Diacetoxy-3.5-diphenyl-2-benzyl-pyridin $C_{28}H_{23}O_4N$ = $NC_5(C_6H_5)_2(CH_2 \cdot C_6H_5)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dioxy-3.5-diphenyl-2-benzyl-pyridin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (WEDEKIND, *A.* 378, 283). — Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 165°.

14. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-41}O_2N$.

Dioxy-pyranthridin $C_{20}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel ($R = H$).

Bis-[4-brom-benzoyloxy]-pyranthridin $C_{45}H_{39}O_4NBr_2$, s. nebenstehende Formel ($R = \cdot CO \cdot C_6H_4Br$). *B.* Man reduziert Pyranthridon (*S.* 432) mit $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge im Wasserstoffstrom und setzt das Reduktionsprodukt mit 4-Brom-benzoylchlorid um (SCHOLL, DISCHENDORFER, *B.* 51, 450). — Orangegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei ca. 350° unter Bildung von Pyranthridon. Schwer löslich in siedendem Nitrobenzol, ziemlich leicht in siedendem Chinolin mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Gibt mit konz. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure dunkelvioletten bis fast schwarzen Salze. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei ca. 130° fuchsinrot, wobei Pyranthridon entsteht.

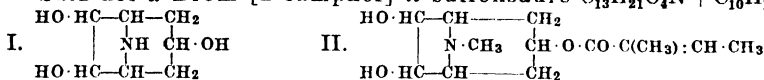


C. Trioxy-Verbindungen.

1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_3N$.

3.6.7-Trioxy-nortropan, Nortropantriol-(3.6.7) $C_7H_{13}O_3N$, Formel I.

6.7-Dioxy-3-[α -methyl-crotonoyloxy]-tropan, Meteloidin $C_{15}H_{21}O_4N$, Formel II (*S.* 196). — Salz der α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure $C_{13}H_{21}O_4N + C_{10}H_{15}O_4BrS$.



Prismen (aus Alkohol). F: 228,5—231,5° (korr.) (KING, *Soc.* 115, 501). Löslich in 10 Tln. siedendem Alkohol. $[\alpha]_D^{20} : +47,4^\circ$ (Wasser; $c = 2$).

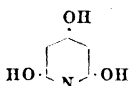
2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$.

Trioxy-Verbindungen $C_6H_5O_3N$.

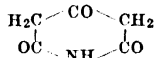
1. **2.3.4-Trioxy-pyridin, Pyromekazonsäure** $C_6H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (*S.* 196). B. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Suspension von „Nitrosodipyromekonsäure“ (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 283) in wenig Wasser (PERATONER, *G.* 41 II, 659).



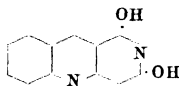
2. **2.4.6-Trioxy-pyridin** bzw. **2.4.6-Trioxo-piperidin** $C_6H_5O_3N$, Formel III bzw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen (*S.* 197). B. Das Natriumsalz entsteht als Nebenprodukt beim Kochen von β -Oxy- β -amino-glutarsäure-äthylester-amid (*Hptw. Bd. III, S.* 793) mit Soda-Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] 94, 203). — Liefert beim Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd auf 160° oder



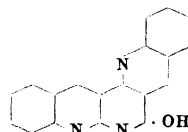
III.



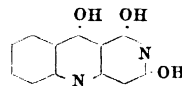
IV.



V.



VI.



VII.

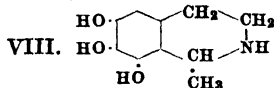
beim Kochen mit 2-Amino-benzaldehyd in Wasser oder Eisessig 5.7-Dioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (Formel V; Syst. No. 3538) und 6-Oxy-[dichinolino-2'.3':2.3;2''.3'':4.5-pyridin] (Formel VI; Syst. No. 3842) (v. N., S., *B.* 52, 486). Gibt beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 130—160° oder beim Kochen mit Anthranilsäure in Wasser oder Eisessig 4.5.7-Trioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (Formel VII; Syst. No. 3636) (v. N., S., *J. pr.* [2] 94, 205). — Antineuritische Wirkung auf Tauben: WILLIAMS, *J. biol. Chem.* 25, 439. — $\text{NaC}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$. Orangefarbenes Krystallpulver, das nach einigen Stunden grau wird (v. N., S., *J. pr.* [2] 94, 204). Sehr leicht löslich in Eisessig und Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_9H_9O_5N = \text{NC}_5\text{H}_3\text{O}_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. B. Aus 2.4.6-Trioxy-pyridin oder dessen Natriumsalz beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (v. N., S., *J. pr.* [2] 94, 204). — Gelbliche Nadeln (aus 60%iger Essigsäure oder Aceton). F: 247°. Sublimiert unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr schwer in Wasser und Äther. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

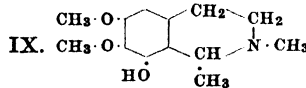
3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$.

6.7.8-Trioxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{10}H_{13}O_3N$, Formel VIII.


8-Oxy-6.7-dimethoxy-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Methylanhalonidin, Pellotin $C_{13}H_{15}O_3N$, Formel IX (*S.* 200). Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 417. — Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* 32, 119.




VIII.



IX.

4. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$.4.6-Dioxy-2-[4-oxy- β -phenäthyl]-pyridin $C_{13}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.4.6-Dioxy-2-[4-methoxy- β -phenäthyl]-pyridin (6-Oxy-2-[4-methoxy-styryl]-pyridon-(4))  $HO \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (6-Oxy-2-[4-methoxy- β -phenäthyl]-pyridon-(4)) $C_{14}H_{15}O_3N = NC_5H_4(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Dihydroyanonin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 354) mit konz. Ammoniak im Rohr auf 150°, neben anderen Produkten (BORSCH, GERHARDT, B. 47, 2917). — Blätter (aus Essigsäure). F: ca. 330°.5. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$.4.6-Dioxy-2-[4-oxy-styryl]-pyridin $C_{13}H_{11}O_3N$,

s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.

4.6-Dioxy-2-[4-methoxy-styryl]-pyridin (6-Oxy-2-[4-methoxy-styryl]-pyridon-(4))  $HO \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ $C_{14}H_{13}O_3N = NC_5H_4(OH)_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.

B. Beim Erhitzen von Yangonin (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 355) mit konz. Ammoniak im Rohr auf 150°, neben anderen Produkten (BORSCH, GERHARDT, B. 47, 2912). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Erhitzen.

6. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$.Trioxy-Verbindungen $C_{16}H_{15}O_3N$.1. 3.4.5-Trioxy-noroporphin $C_{16}H_{15}O_3N$, Formel I.

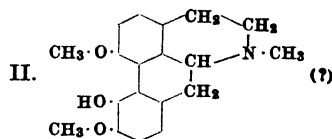
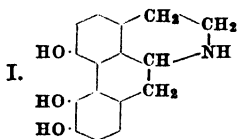
4-Oxy-3.5-dimethoxy-aporphin (P), Isothebain

 $C_{16}H_{15}O_3N$, Formel II. Zur Konstitution vgl. KLEE, Ar. 252, 211. — V. In den Wurzeln von

Papaver orientale zur Zeit der relativen Vegetationsruhe (GADAMER, Z. ang. Ch. 26, 626; KL., Ar. 252, 232). — Fast farblose, etwas lichtempfindliche Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (RIEDEL, Ar. 252, 236). F: 203—204°; leicht löslich in Chloroform, löslich in Methanol und Alkohol, schwerer löslich in Äther; löslich in Alkalilauge; $[\alpha]_D^{25}$: +285,1° (Alkohol; c = 2) (KL., Ar. 252, 235). — Die Suspension in Diisoamyläther liefert beim Behandeln mit Diazomethan Isothebain-methyläther (s. u.) (KL., Ar. 252, 246). Isothebain gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat „Diacetylisothebain“ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 343) (KL., Ar. 252, 239). — Die Lösungen färben sich an der Luft langsam grünlich (KL., Ar. 252, 235). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos; mit konz. Salpetersäure entsteht eine charakteristische dunkelvioletten Färbung, die es gestattet, Isothebain neben Thebain nachzuweisen; Isothebain gibt mit ERDMANN'S Reagens eine blaßgelbe Färbung, mit FRÖHDE'S Reagens erst eine blaue, dann grüne Färbung, mit MANDELIN'S Reagens erst eine hellolivgrüne, dann olivbraune Färbung (KL., Ar. 252, 237). Beim Schütteln der mit wenig alkoh. Jod-Lösung versetzten dicarbonat-alkalischen Lösung mit Äther färbt sich dieser rubinrot, während die gelblichbraune wäßrige Schicht allmählich grün wird; nach mehreren Stunden scheidet sich ein blauvioletter Farbstoff ab (KL., Ar. 252, 217). — Salze: KL., Ar. 252, 237. — Hydrochlorid. Krystalle. Sehr leicht löslich. — Sulfat. Nadeln. F: 120—121° (Zers.); sehr leicht löslich. — Nitrat. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Saures 1-Tartrat. Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Isothebain-methyläther $C_{16}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot NC_{15}H_{11}(O \cdot CH_3)_3$. B. Durch Einw. von Diazomethan auf eine Suspension von Isothebain in Diisoamyläther (KLEE, Ar. 252, 246). — Farblos, amorph. $[\alpha]_D^{25}$: +234,5° (Chloroform; c = 0,5). — Saures 1-Tartrat $C_{16}H_{17}O_3N + C_6H_6O_6$. Nadeln (aus Alkohol). F: 226—227° (Zers.). $[\alpha]_D^{25}$: +143° (Wasser; c = 1,3).

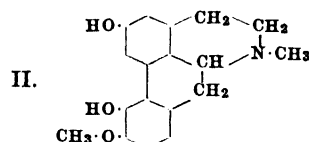
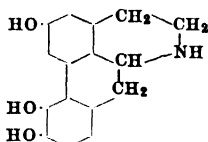
Isothebainmethyläther-hydroxymethylat $C_{17}H_{19}O_4N = (HO)(CH_2)_2NC_{15}H_{11}(O \cdot CH_2)_3$. — Methylschwefelsaures Salz $C_{17}H_{19}O_5NS_2 \cdot CH_3 \cdot SO_3H$. B. Aus Isothebain und Dimethylsulfat in Natronlauge (KLEE, Ar. 252, 247). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 237° bis 238°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{25}$: +158,1° (Wasser; c = 1,8).



Liefert beim Kochen mit Natronlauge linksdrehendes 10-Dimethylamino-4.5.6-trimethoxy-1-vinyl-9.10-dihydro-phenanthren (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 343) und 4.5.6-Trimethoxy-1- $[\beta$ -dimethylamino-äthyl]-phenanthren [als Dimethylsulfat-Additionsprodukt (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 342) isoliert].

2. 3.4.6-Trioxo-noraporphin $C_{16}H_{16}O_3N$, Formel I.

4.6-Dioxy-3-methoxy-aporphin, Morphothebain $C_{18}H_{18}O_3N$, Formel II (S. 205). B. {Das saure Hydrochlorid ... vgl. SCHÖPF, BOR-



KOWSKY, A. 458 [1927], 152; KLEE, Ar. 252, 241). — Schwach grünliche Nadeln (aus Äther). F: 197—198°; $[\alpha]_D^{25}$: —130° (Alkohol; c = 0,9) (K.). — Beim Behandeln der Suspension in Diisoamyläther mit Diazomethan entsteht Morphothebain-dimethyläther (s. u.) (K.). Zur Überführung in Dimethyl-morphothebainmethin-jodmethyolat vgl. a. PSCHORR, A. 373, 64. — Physiologische Wirkung auf Frösche: HILDEBRANDT, Ar. Pth. 65, 56. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos; Morphothebain gibt mit konz. Salpetersäure eine blutrote bis rotbraune Färbung, mit ERDMANN'S Reagens eine blaßgelbe bis rötliche Färbung, mit FRÖHDE'S Reagens eine stahlblaue, gelbgrün werdende Färbung, mit MANDELIN'S Reagens eine violette bis braune Färbung (K.).

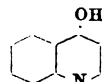
Morphothebain-dimethyläther $C_{20}H_{22}O_3N = CH_3 \cdot NC_{16}H_{11}(O \cdot CH_3)_3$. B. Beim Behandeln einer Suspension von Morphothebain in Diisoamyläther mit Diazomethan (KLEE, Ar. 252, 244). — Schwach gelblich, amorph. $[\alpha]_D^{25}$: —184,8° (Chloroform; c = 0,7). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. Gibt mit konz. Salpetersäure eine hellbraune, mit FRÖHDE'S Reagens eine blaßgrüne, mit MANDELIN'S Reagens eine violette, allmählich braun werdende Färbung. — Saures d-Tartrat $C_{20}H_{22}O_3N + C_4H_6O_6$. Nadeln. Zersetzt sich bei 205°. $[\alpha]_D^{25}$: —74,3° (Wasser; c = 1,3). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

7. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$.

4-Oxy-2-[3.4-dioxy- β -phenäthyl]-chinolin,

4-Oxy- ω -[3.4-dioxy-benzyl]-chinaldin $C_{17}H_{15}O_3N$,

s. nebenstehende Formel.

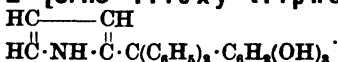


4-Methoxy-2-[3.4-dimethoxy- β -phenäthyl]-chinolin, Galipin $C_{20}H_{21}O_3N = NC_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (S. 207). Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad Nitrogalipin (s. u.) (TRÖGER, KROSEBERG, Ar. 250, 510). Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Chinolin(?) (T., K., Ar. 250, 525).

x-Nitro-[4-methoxy-2-(3.4-dimethoxy- β -phenäthyl)-chinolin], Nitrogalipin $C_{20}H_{20}O_5N_2$. B. Durch Einw. von verd. Salpetersäure (D: 1,08) auf Galipin auf dem Wasserbad (TRÖGER, KROSEBERG, Ar. 250, 509). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. — Ist gegen Oxydationsmittel beständig. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure in geringer Menge eine als „Aminogalipin“ angesehene Verbindung (graue Nadeln; F: 156°). — $C_{20}H_{20}O_5N_2 + HCl + 0,5H_2O$. Hellgelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 180° (Zers.). — $2C_{20}H_{20}O_5N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. F: 191°. — $C_{20}H_{20}O_5N_2 + HNO_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 180° (Zers.). — $C_{20}H_{20}O_5N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 192° (Zers.). — $2C_{20}H_{20}O_5N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orange-gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 227°.

8. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_3N$.

2-[3.4.5-Trioxo-triphenylmethyl]-pyrrol $O_{23}H_{19}O_3N =$

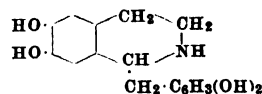


2-[3.4.5-Trimethoxy-triphenylmethyl]-pyrrol $C_{26}H_{25}O_3N = HNC_4H_7 \cdot C(C_6H_5)_3 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_3$. B. Beim Kochen von 3.4.5-Trimethoxy-triphenylcarbinol mit Pyrrol in Eisessig (BOGERT, ISHAM, Am. Soc. 36, 522). — Krystalle (aus Eisessig). F: 155° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwerer in Methanol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

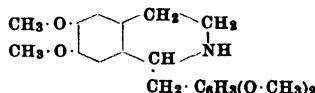
D. Tetraoxy-Verbindungen.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$.

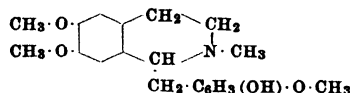
6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Py-Tetrahydro-papaverolin $C_{16}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel (S. 208). Physiologische Wirkung des Hydrochlorids: LAIDLAW, C. 1910 II, 1673.



6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Py-Tetrahydro-papaverin $C_{20}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel (S. 209). Ultraviolett Absorptionsspektrum in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, Soc. 83, 616; vgl. D., Fox, Soc. 105, 1640. — Das Hydrochlorid gibt mit Methylal in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad Norcoralydin (S. 256) (PICTET, CHOU, B. 49, 371; P., D. R. P. 281 047; C. 1915 I, 71; Fndl. 12, 749), mit Acetal in analoger Weise α -Coralydin und β -Coralydin (S. 256, 257) (P., MALINOWSKI, B. 46, 2692; P.).



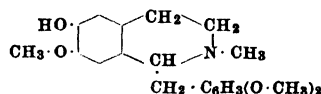
2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-[3-oxy-4-methoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-isovanillyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{20}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



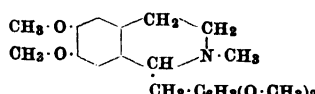
a) Linksdrehende Form, Laudanidin (S. 209). Mikrochemischer Nachweis: VAN ITALLIE, VAN TOORENBURG, C. 1918 I, 1079.

b) Inaktive Form, Laudanin (S. 209). Mikrochemischer Nachweis: VAN ITALLIE, VAN TOORENBURG, C. 1918 I, 1079.

2-Methyl-6-oxy-7-methoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Methyl-6-oxy-7-methoxy-1-veratryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Pseudolaudanin $C_{20}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, EPSTEIN, B. 59 [1926], 2794. — B. Aus Anhydro-[2-methyl-6-oxy-7-methoxy-1-veratryl-isochinoliniumhydroxyd] (S. 258) durch Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure in Gegenwart von etwas Platinchlorid auf dem Wasserbad (DECKER, EICHLER, A. 395, 379). — Krystalle (aus Äther). F: 120—121° (Sr., Ep., B. 59, 2799). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther (D., Et.). Löslich in verd. Natronlauge und in verd. Säuren (D., Et.). — Liefert bei der Oxydation mit Dichromat in schwach saurer Lösung Vanillinmethyläther (D., Et.). Oxydation mit Eisenchlorid in neutraler Lösung: D., Et. — Gibt mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung eine gelbgrüne Färbung, mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung, mit Eisenchlorid enthaltender konz. Schwefelsäure eine bordeauxrote Färbung (D., Et.). — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle (D., Et.). — Perchlorat. Nadeln. Schwer löslich (D., Et.). — $C_{20}H_{25}O_4N + HCl + SnCl_2$. Gelbliche Würfel (aus verd. Salzsäure) (D., Et.). — Pikrat $C_{20}H_{25}O_4N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 162—163° (D., Et.). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol.

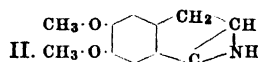
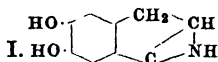
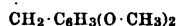


2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-veratryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Laudanosin $C_{21}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



a) Rechtsdrehende Form, d-Laudanosin (S. 210). Mikrochemischer Nachweis: VAN ITALLIE, VAN TOORENBURG, C. 1918 I, 1079.

b) Inaktive Form, N-Methyl-Py-tetrahydro-papaverin, dl-Laudanosin (S. 210). B. Bei der Reduktion des methylschwefelsauren Salzes des N-Methyl-papaveriniumhydroxyds (S. 258) mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure, neben N-Methyl-pavin (S. 253) (PYMAN, REYNOLDS, Soc. 97, 1323). — F: 115—116° (korr.) (P., R.). — Liefert bei der Oxydation mit Mercuriacetat Veratrumaldehyd, 4.5-Dimethoxy-2-[β -methylamino-äthyl]-benzaldehyd (S. 241) und 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-dihydro-anthracen (GADAMER, Ar. 253, 281; vgl. BHAGWAT, MOORE, PYMAN, Soc. 1931, 443). — Saures Oxalat $C_{21}H_{27}O_4N + C_2H_2O_4$. Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$ (aus Alkohol). Krystalle mit $2\frac{1}{2}H_2O$ (aus Wasser), die bei 80—82° (korr.) schmelzen. Schmilzt wasserfrei bei 163—165° (korr.) unter Zersetzung (P., R.).

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N$.1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{16}O_4N$.1. 2,4-Dihydro-papa-
verolin $C_{16}H_{16}O_4N$, Formel I.2,4-Dihydro-papaverin,
Pavin $C_{20}H_{23}O_4N$, Formel II.

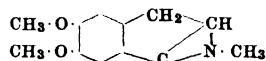
a) Inaktive Form, dl-Pavin (*S. 213*). Zur Zerlegung in die opt.-akt. Komponenten mit Hilfe von α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure vgl. POPE, GIBSON, *Soc.* 97, 2207. — Beim Erwärmen von dl-Pavin mit Methyljodid in Chloroform erhält man N,N-Dimethyl-paviniumjodid, N-Methyl-pavin-hydrojodid und geringe Mengen Pavin-hydrojodid (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* 97, 1327). — $C_{20}H_{23}O_4N + HI$. Krystalle mit ca. $4H_2O$ (aus Wasser). Erweicht bei ca. 75° , schmilzt nicht unterhalb 265° ; erweicht nach dem Trocknen bei ca. 195° (korr.), ohne zu schmelzen (PY., R.). — Salz der α -Brom-[dl-campher]- π -sulfonsäure $C_{20}H_{23}O_4N + C_{10}H_{15}O_4BrS + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: $248-250^\circ$ (Po., G.). Sehr leicht löslich in Wasser.

b) Rechtsdrehende Form, d-Pavin. Krystalle (aus Benzol). F: 224° (POPE, GIBSON, *Soc.* 97, 2209). $[\alpha]_D^{25}$: $+150,3^\circ$ (Chloroform; $c = 1$); Rotationsdispersion: P., G. — d-Tartrat $2C_{20}H_{23}O_4N + C_4H_6O_6 + 6(?)H_2O$. Krystallpulver (aus Aceton + Äther). F: $156-158^\circ$ (Zers.) (P., G., *Soc.* 97, 2217). Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{25}$: $+157,5^\circ$ (Wasser; $c = ca. 1$; bezogen auf bei 105° getrocknetes Salz). — Salz der [d-Campher]- β -sulfonsäure $C_{20}H_{23}O_4N + C_{10}H_{15}O_4S$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Benzol und Äther (P., G., *Soc.* 97, 2211). $[\alpha]_D^{25}$: $+125,4^\circ$ (Wasser; $c = 0,5$). Rotationsdispersion: P., G. — Salz der [l-Campher]- β -sulfonsäure $C_{20}H_{23}O_4N + C_{10}H_{15}O_4S$. Nadeln. $[\alpha]_D^{25}$: $+109,6^\circ$ (Wasser; $c = 0,6$) (P., G., *Soc.* 97, 2212). — Salz der α -Brom-[l-campher]- π -sulfonsäure $C_{20}H_{23}O_4N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei $290-300^\circ$ (P., G., *Soc.* 97, 2209).

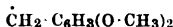
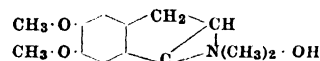
c) Linksdrehende Form, l-Pavin (*S. 213*). Krystalle (aus Benzol). F: 224° (POPE, GIBSON, *Soc.* 97, 2209). $[\alpha]_D^{25}$: $-150,8^\circ$ (Chloroform; $c = 1$). Rotationsdispersion: P., G. — d-Tartrat $2C_{20}H_{23}O_4N + C_4H_6O_6 + H_2O$ (bei 105°). Krystallpulver (aus Aceton + Äther). F: $156-158^\circ$ (Zers.) (P., G., *Soc.* 97, 2217). Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{25}$: $-150,5^\circ$ (Wasser; $c = 1,4$). — Salz der [d-Campher]- β -sulfonsäure $C_{20}H_{23}O_4N + C_{10}H_{15}O_4S$. Nadeln (P., G., *Soc.* 97, 2212). $[\alpha]_D^{25}$: $-109,3^\circ$ (Wasser; $c = 0,6$). Rotationsdispersion: P., G. — Salz der [l-Campher]- β -sulfonsäure $C_{20}H_{23}O_4N + C_{10}H_{15}O_4S$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Benzol und Äther (P., G., *Soc.* 97, 2211). $[\alpha]_D^{25}$: $-125,9^\circ$ (Wasser; $c = 0,6$). Rotationsdispersion: P., G.

N-Methyl-pavin $C_{21}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

B. Bei der Reduktion des methylschwefelsauren Salzes des N-Methyl-papaveriniumhydroxyds (*S. 258*) mit Zinn und wäbrig-alkoholischer Salzsäure, neben dl-Laudanosin (*S. 252*)



(PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* 97, 1324). Das Hydrojodid entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von dl-Pavin mit Methyljodid in Chloroform (P., R., *Soc.* 97, 1327). — Prismen mit $\frac{1}{3}-2\frac{1}{2}H_2O$. Erweicht bei ca. 80° . Wasserfreie Prismen (aus Benzol oder Äther). F: $140-141^\circ$ (korr.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Petroläther, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelbgrün. — $C_{21}H_{25}O_4N + HCl$. Prismen mit $8H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt zwischen 65° und 81° . Verliert beim Trocknen zuerst im Vakuum, dann bei 100° $7\frac{1}{2}H_2O$. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $C_{21}H_{25}O_4N + HI$. Prismen mit $6H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei allmählich oberhalb $185-195^\circ$. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $C_{21}H_{25}O_4N + HCl + AuCl_3$. Terrakottafarbige Nadeln mit $1C_2H_5O$ (aus Aceton + absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 198° (korr.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aceton. — Pikrat $C_{21}H_{25}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 219° (korr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

N-Methyl-pavin-hydroxymethylat, N,N-Dimethyl-paviniumhydroxyd $C_{22}H_{29}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Das Jodid entsteht aus N-Methyl-pavin und Methyljodid in Methanol (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* 97, 1326)

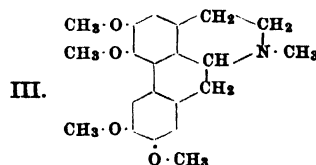
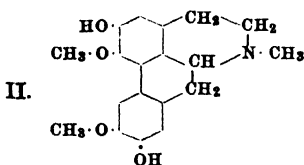
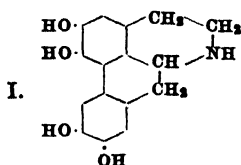
oder neben anderen Produkten beim Erwärmen von dl-Pavin mit Methyljodid in Chloroform (P., R., *Soc.* 97, 1327). — Prismen mit wechselnden Mengen Krystallwasser. F: ca. 100° (Aufschäumen) (P., R.). Sehr leicht löslich in Wasser; die wäßr.

Lösung ist stark alkalisch (P., R.). — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht N-Methyl-pavin-methin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 346) (P., Soc. 107, 181). — Chlorid $C_{22}H_{28}O_4N \cdot Cl$. Prismen mit $7H_2O$ (aus Wasser). Verliert bei 100° $6\frac{1}{2}H_2O$ und sintert dann bei 150 — 170° unter Aufschäumen (P., R.). — Jodid $C_{22}H_{28}O_4N \cdot I$. Stäbchen mit $2H_2O$ (aus Methanol); zersetzt sich bei ca. 280° (korr.). Prismen mit $4H_2O$ (aus Wasser). Schäumt bei 118 — 119° (korr.) auf (P., R.). Das bei 100° getrocknete Salz beginnt bei ca. 165° zu sintern und besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Schwer löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol.

2. 2.3.5.6-Tetraoxy-noraporphin $C_{16}H_{15}O_4N$, Formel I.

2.6-Dioxy-3.5-dimethoxy-aporphin, Boldin $C_{19}H_{21}O_4N$, Formel II (S. 214). Mikrochemischer Nachweis: BOLLAND, M. 32, 124.

2.3.5.6-Tetramethoxy-aporphin, Glaucin $C_{21}H_{25}O_4N$, Formel III.



a) Rechtsdrehende Form, d-Glaucin (S. 214). V. Im Kraut von *Corydalis cava* (GADAMER, Ar. 249, 225). — B. Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Hilfe von Weinsäure (G., Ar. 249, 691). — $[\alpha]_D$: $+115^\circ$ (Alkohol; c = 3). — Farbreaktionen: G. — Saures l-Tartrat. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. $[\alpha]_D$: $+33^\circ$ (Wasser; c = 2).

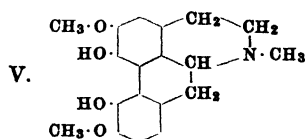
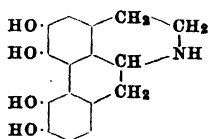
b) Linksdrehende Form, l-Glaucin. B. Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Hilfe von Weinsäure (GADAMER, Ar. 249, 691). — F: 119 — 120° . $[\alpha]_D$: -115° (Alkohol; c = 3). — Saures d-Tartrat. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. $[\alpha]_D$: -33° (Wasser; c = 2).

c) Inaktive Form, dl-Glaucin (S. 215). Löst sich mit Hilfe von Weinsäure in die opt.-akt. Komponenten zerlegen (GADAMER, Ar. 249, 691).

17-Methyl-2.3.5.6-tetramethoxy-aporphiniumhydroxyd, dl-Glaucin-hydroxymethylat $C_{22}H_{29}O_5N$ = $(HO)(CH_3)_2NC_{16}H_{15}(O \cdot CH_3)_4$. B. Das Jodid entsteht aus dl-Glaucin und Methyljodid (GADAMER, Ar. 249, 694). — Jodid. Krystalle. F: 224 — 226° (korr.).

3. 3.4.5.6-Tetraoxy-noraporphin $C_{16}H_{15}O_4N$, Formel IV.

4.5-Dioxy-3.6-dimethoxy-aporphin, Corytuberin $C_{19}H_{21}O_4N$, Formel V (S. 215). Über Schwefelsäure getrocknetes Cory-

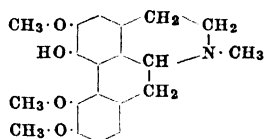


tuberin zieht an der Luft rasch 1 Mol Wasser wieder an (GADAMER, Ar. 249, 649). — Liefert bei der Behandlung mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung ein Gemisch der methylschwefelsauren Salze des d-Corydin-hydroxymethylats, Isocorydin-hydroxymethylats und Corytuberin-hydroxymethylats, in wäßriger schwach saurer oder alkalischer Lösung das methylschwefelsaure Salz des Corytuberin-dimethyläther-hydroxymethylats (S. 256) (G., Ar. 249, 656, 663). Bei der Einw. von Diazomethan in Äther erhält man d-Corydin, Isocorydin und andere Produkte (G., Ar. 249, 658). Corytuberin-dimethyläther (S. 255) erhält man, wenn man eine Suspension von Corytuberin in Diäsoamyläther mit N-Nitroso-N-methyl-urethan und methylalkoholischer Kalilauge versetzt (G., Ar. 249, 661). Corytuberin liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Gegenwart von Äther O.O-Dibenzoyl-corytuberin und O-Monobenzoyl-corytuberin; beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad entsteht O.O-Dibenzoyl-corytuberin, beim Kochen mit überschüssigem Benzoylchlorid „Tribenzoylcorytuberin“¹⁾ (vgl. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 347) (G., Ar. 249, 651, 654).

¹⁾ Dem „Tribenzoylcorytuberin“ kommt auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin des *Ergänzungswerks* [1. I. 1920] erschienenen Arbeit von SPÄTH, BERGER (B. 64, 2038), die im Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 347 noch nicht berücksichtigt ist, die Konstitution des 3.6-Dimethoxy-4.5-dibenzoyloxy-1-[β -(methyl-benzoyl-amino)-äthyl]-phenanthrens zu.

5-Oxy-3,4,6-trimethoxy-aporphin, Corydin $C_{20}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

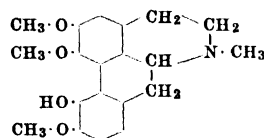
a) Rechtsdrehende Form, d-Corydin (S. 215). B. Aus Corytuberin durch Behandeln mit Diazomethan in Äther, neben Isocorydin und anderen Produkten (GADAMER, Ar. 249, 659). Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Weinsäure (G., Ar. 249, 679). — Krystallisiert aus Alkohol mit $\frac{1}{2}$ Mol Krystallalkohol, der erst beim Erhitzen im Vakuum völlig entweicht. Sowohl das alkoholhaltige wie das alkoholfreie Corydin krystallisiert tetragonal-trapezodrisch (BLASS, Ar. 249, 672; Z. Kr. 48, 26; RICHARZ, Ar. 249, 673). Schmilzt alkoholfrei bei 149° (G., Ar. 249, 672). Drehungsvermögen der Krystalle: BLASS. $[\alpha]_D^{20}$: $+205^\circ$ (Chloroform; $c = 1,6$) (G.). — Das Hydrochlorid gibt beim Erwärmen mit alkoholisch-wäßriger Jod-Lösung Dehydrocorydinjodid (gelbe Krystalle), das bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure dl-Corydin liefert (G., Ar. 249, 678). Liefert mit Methyljodid in Aceton d-Corydin-jodmethylat (G.). — Farbreaktionen: G., Ar. 249, 674.



b) Linksdrehende Form, l-Corydin. B. Aus der inakt. Form durch Spaltung mit Hilfe von Weinsäure (GADAMER, Ar. 249, 680). — $[\alpha]_D^{20}$: -206° (Chloroform; $c = 1,6$).

c) Inaktive Form, dl-Corydin. B. Durch Reduktion des aus d-Corydin durch Einw. von wäßrig-alkoholischer Jod-Lösung erhaltenen Dehydrocorydinjodids mit Zink und verd. Schwefelsäure (GADAMER, Ar. 249, 679). — Krystalle. F: $165-167^\circ$. Ist in Äther schwerer löslich als die opt.-akt. Formen. — Läßt sich mit Hilfe von Weinsäure in die opt.-akt. Komponenten zerlegen; das saure d-Tartrat des l-Corydins ist in Wasser schwerer löslich als das saure d-Tartrat des d-Corydins.

4-Oxy-3,5,6-trimethoxy-aporphin, Isocorydin $C_{20}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GADAMER, Ar. 249,

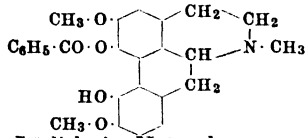


507, 671; SPÄTH, BERGER, B. 64 [1931], 2041. — B. Aus Corytuberin durch Behandeln mit Diazomethan in Äther, neben d-Corydin und anderen Produkten (GADAMER, Ar. 249, 659). — Tafeln. F: 185° (G., Ar. 249, 660, 674). Schwerer löslich in Äther als d-Corydin. $[\alpha]_D^{20}$: $+195^\circ$ (Chloroform; $c = 1,6$). — Wird durch alkoh. Jod-Lösung teilweise zu einem grünen Produkt oxydiert (G., Ar. 249, 675). Gibt mit Methyljodid in Aceton Isocorydin-jodmethylat. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos, die Lösung in konz. Salpetersäure rotbraun (G., Ar. 249, 674). Weitere Farbreaktionen: G. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser.

3,4,5,6-Tetramethoxy-aporphin, Corytuberin-dimethyläther $C_{21}H_{25}O_4N = CH_3 \cdot NC_{16}H_{10}(O \cdot CH_3)_4$. B. Aus Corytuberin durch Versetzen einer Suspension in Diisoamyläther mit N-Nitroso-N-methyl-urethan und methylalkoholischer Kalilauge (GADAMER, Ar. 249, 661). — Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther. — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird allmählich rötlich. Löst sich in konz. Salpetersäure mit blutroter Farbe. Weitere Farbreaktionen: G., Ar. 249, 662. — Hydrobromid-Krystalle. — Saures l-Tartrat. Nadeln. F: $219-224^\circ$ (Zers.). Sehr schwer löslich. $[\alpha]_D^{20}$: $+150^\circ$ (Wasser; $c = 0,8$).

3,6-Dimethoxy-4,5-diacetoxy-aporphin, O,O-Diacetyl-corytuberin $C_{22}H_{25}O_6N = CH_3 \cdot NC_{16}H_{10}(O \cdot CH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (S. 216). Vgl. dazu GADAMER, Ar. 249, 642.

4-Oxy-3,6-dimethoxy-5-benzoyloxy-aporphin, O-Monobenzoyl-corytuberin $C_{26}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GADAMER, Ar. 249, 653. — B. Neben O,O-Dibenzoyl-corytuberin bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Corytuberin in Natronlauge bei Gegenwart von Äther (GADAMER, Ar. 249, 651). — Krystalle (aus Äther). F: $211-214^\circ$. $[\alpha]_D^{20}$: $+151,5^\circ$ (Chloroform; $c = 1$). Löslich in Natronlauge. — Farbreaktionen: G.



3,6-Dimethoxy-4,5-dibenzoyloxy-aporphin, O,O-Dibenzoyl-corytuberin $C_{32}H_{29}O_6N = CH_3 \cdot NC_{16}H_{10}(O \cdot CH_3)_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Aus Corytuberin und überschüssigem Benzoylchlorid in Natronlauge bei Gegenwart von Äther oder beim Erhitzen von Corytuberin und Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (GADAMER, Ar. 249, 651, 654). — Amorph. F: ca. 135° bis 140° . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. $[\alpha]_D^{20}$: $+133^\circ$ (Chloroform; $c = 1$). Unlöslich in Natronlauge. — Hydrochlorid. Krystalle. Die wäßr. Lösung ist kolloidal(?).

17-Methyl-5-oxy-3,4,6-trimethoxy-aporphiniumhydroxyd, d-Corydin-hydroxy-methylat $C_{21}H_{27}O_5N = (HO)(CH_3)NC_{16}H_{10}(OH)(O \cdot CH_3)_3$. B. Das methylschwefelsaure Salz entsteht neben anderen Produkten aus Corytuberin beim Behandeln mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung (GADAMER, Ar. 249, 656). Das Jodid entsteht aus d-Corydin und Methyljodid in Aceton (G., Ar. 249, 678). — Jodid $C_{21}H_{26}O_4N \cdot I + \frac{1}{2}H_2O$. F: $190-191^\circ$ bzw. oberhalb 200° . $[\alpha]_D^{20}$: $+157^\circ$ bzw. $+155^\circ$ (50%ig. Alkohol;

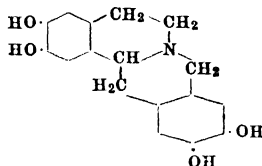
c = 1). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. Die wäbr. Lösung fluoresciert auf Zusatz von Ammoniak blauviolett.

17-Methyl-4-oxy-3.5.6-trimethoxy-aporphiniumhydroxyd, Isocorydin-hydroxymethylat $C_{21}H_{27}O_5N = (HO)(CH_2)_2NC_{16}H_{10}(OH)(O \cdot CH_3)_3$. B. Das methylschwefelsaure Salz entsteht neben anderen Produkten aus Corytuberin beim Behandeln mit Dimethylsulfat in methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung (GADAMER, *Ar.* **249**, 656). Das Jodid entsteht aus Isocorydin und Methyljodid in Aceton (G., *Ar.* **249**, 678). — Jodid $C_{21}H_{26}O_5N \cdot I$. Krystalle. F: 213—214° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +143° (50%ig. Alkohol; c = 1). Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser. Die wäbr. Lösung fluoresciert auf Zusatz von Ammoniak schwach grünlich.

17-Methyl-3.4.5.6-tetramethoxy-aporphiniumhydroxyd, Corytuberin-dimethyläther-hydroxymethylat $C_{22}H_{29}O_5N = (HO)(CH_2)_2NC_{16}H_{10}(O \cdot CH_3)_4$. B. Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei der Behandlung von Corytuberin mit Dimethylsulfat in wäbriger schwach saurer oder alkalischer Lösung (GADAMER, *Ar.* **249**, 663). — Beim Kochen des methylschwefelsauren Salzes mit verd. Natronlauge entsteht ein Gemisch von linksdrehendem 10-Dimethylamino-3.4.5.6-tetramethoxy-1-vinyl-9.10-dihydro-phenanthren (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 347) mit inakt. Produkten (G., *Ar.* **249**, 664; **253**, 269). — Chlorid $C_{22}H_{28}O_5N \cdot Cl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 234—237° (G., *Ar.* **249**, 664). Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +197° (Wasser; c = 1). — $C_{22}H_{28}O_5N \cdot Cl + AuCl_3$. Rote Krystalle. Sintert bei 93°, schmilzt bei 160° unter Aufschäumen (G., *Ar.* **249**, 664).

2. 2.3.12.13-Tetraoxy-berbin $C_{17}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

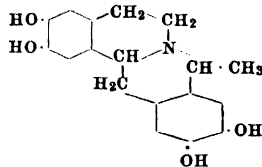
2.3.12.13-Tetramethoxy-berbin, Norcoralydin $C_{21}H_{25}O_4N = NC_{17}H_{13}(O \cdot CH_3)_4$. B. Aus Py-Tetrahydro-papaverin-hydrochlorid (S. 252) und Methylal in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (PICTET, CHOU, *B.* **49**, 371; P., D. R. P. 281047; *C.* **1915** I, 71; *Frdl.* **12**, 749). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 157—158° (P., CH.; P.). Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, sehr leicht in Chloroform (P., CH.). — Die trockne Base sowie die neutralen wäbrigen Lösungen ihrer Salze färben sich an der Luft gelb (P., CH.). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Metahemipinsäure (Ergw. Bd. X, S. 276) (P., CH.). Beim Erwärmen mit alkoh. Jod-Lösung im Rohr auf 100° entsteht das Jodid des Dehydronorcoralydins (S. 260) (P., CH.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen braunrot (P., CH.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Salzsäure). F: 213° (P., CH.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Gelb. F: 158° (P., CH.). — Chloroplatinat. Orangerote Prismen (aus Alkohol). Schwärzt sich beim Erhitzen, schmilzt bei ca. 231° (P., CH.). Fast unlöslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (P., CH.). Färbt sich an der Luft rot. Schwer löslich in Wasser.



3. Tetraoxy-Verbindungen $C_{18}H_{19}O_4N$.

1. 2.3.12.13-Tetraoxy-9-methyl-berbin $C_{18}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

2.3.12.13-Tetramethoxy-9-methyl-berbin, Coralydin $C_{22}H_{27}O_4N = NC_{17}H_{13}(CH_3)(O \cdot CH_3)_4$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen, die als α -Coralydin und β -Coralydin bezeichnet werden; vgl. PICTET, MALINOWSKI, *B.* **46**, 2689; P., CHOU, *B.* **49**, 370.



a) α -Coralydin. B. Aus Py-Tetrahydro-papaverin-hydrochlorid (S. 252) und Acetal in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad, neben geringen Mengen β -Coralydin (PICTET, MALINOWSKI, *B.* **46**, 2693; P., D. R. P. 281047; *C.* **1915** I, 71; *Frdl.* **12**, 749). — Blättchen (aus Alkohol). F: 148° (P., M.; P.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr leicht in Chloroform, unlöslich in Wasser (P., M.). Läßt sich weder mit Chinasäure noch mit α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure in die opt.-akt. Komponenten spalten (P., M.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Metahemipinsäure (P., M.). Gibt bei der Oxydation mit alkoh. Jod-Lösung Dehydrocoralydin (S. 261) (P., M.). — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen grün (P., M.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 254° (P., M.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Sulfat. Krystalle (aus Wasser). F: 210° (P., M.). — Nitrat. Krystalle (aus Wasser). F: 242° (P., M.). — Chloraurat. Rote Krystalle (aus Methanol). F: 154° (P., M.). — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 246—247° (P., M.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134° (P., M.).

b) β -Coralydin. *B.* In geringer Menge aus Py-Tetrahydro-papaverin-hydrochlorid und Acetal in verd. Salzsäure, neben α -Coralydin (Pictet, Malinowski, *B.* **46**, 2692). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Jod-Lösung Dehydro-coralydin (S. 261). Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen grün. — Hydrochlorid. Löslich in kaltem Wasser.

2. **2.3.11.12-Tetraoxy-16-methyl-berbin, Apocorydalin** $C_{18}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

2.3.11.12-Tetramethoxy-16-methyl-berbin, Corydalin und **Mesocorydalin** $C_{22}H_{25}O_4N = NC_{17}H_{12}(CH_3)(O \cdot CH_3)_4$.

a) Rechtsdrehendes Corydalin, d-Corydalin (S. 217).

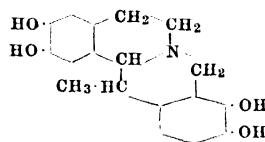
Ist triboluminescent (van Eck, *C.* **1911 II**, 343; Legerlotz, *Ar.* **256**, 160). — Liefert bei der Oxydation mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung Dehydrocorydalin (S. 261) (Gadamer, *Ar.* **253**, 279; L., *Ar.* **256**, 168); Geschwindigkeit dieser Reaktion: L., *Ar.* **256**, 164. — Mikrochemischer Nachweis: Bolland, *M.* **32**, 125.

b) Inakt. Corydalin, dl-Corydalin (S. 218). *B.* Zur Bildung aus Dehydrocorydalin durch Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure vgl. Gadamer, *Ar.* **254**, 300; Legerlotz, *Ar.* **256**, 170. Aus Dehydrocorydalin durch Reduktion mit platinisiertem Zink und verd. Schwefelsäure (G., *Ar.* **254**, 299), mit Wasserstoff in Gegenwart von auf Kohle niedergeschlagenem Palladium (L., *Ar.* **256**, 166). — Geschwindigkeit der Oxydation durch Mercuriacetat in essigsaurer Lösung: L., *Ar.* **256**, 166.

c) d-Mesocorydalin (S. 218). Prismen (aus Äther). F: 155–156° (Legerlotz, *Ar.* **256**, 173). $[\alpha]_D^{20} + 180^\circ$ (Chloroform; c = 3). — Geht beim Eintragen in konz. Schwefelsäure in d-Mesocorydalinsulfonsäure (Syst. No. 3380) über. — Salz der α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure. Nadeln (aus Alkohol). $[\alpha]_D^{20} + 141,5^\circ$. In Wasser und Alkohol schwerer löslich als das Salz des l-Mesocorydalins.

d) l-Mesocorydalin (S. 218). Prismen (aus Äther). F: 155–156° (Legerlotz, *Ar.* **256**, 173). $[\alpha]_D^{20} - 181^\circ$ (Chloroform; c = 3). — Geht beim Eintragen in konz. Schwefelsäure in l-Mesocorydalinsulfonsäure über. — Salz der α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure. Krystalle mit 1 H₂O (aus Alkohol). $[\alpha]_D^{20} - 48^\circ$. In Wasser und Alkohol leichter löslich als das Salz des d-Mesocorydalins.

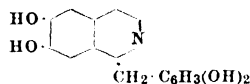
e) Inakt. Mesocorydalin, dl-Mesocorydalin (S. 218). *B.* Zur Bildung aus Dehydrocorydalin durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol vgl. Legerlotz, *Ar.* **256**, 170. — Geschwindigkeit der Oxydation durch Mercuriacetat in essigsaurer Lösung: L., *Ar.* **256**, 167. Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure dl-Mesocorydalinsulfonsäure (Gadamer, *Ar.* **254**, 303). — $C_{22}H_{25}O_4N + HCl + H_2O$. Krystalle. Schmilzt wasserfrei bei 247–248° (G.). — Sulfat. Krystalle (aus Wasser) (G.). — Nitrat. Krystalle. F: 207–208° (Zers.) (G.). — Chloroaurat. Rotgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 191–192° (Zers.) (G.). Sehr schwer löslich in Wasser.



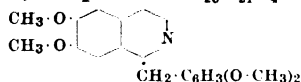
3. Tetraoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-19} O_4 N$.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{13}O_4N$.

1. **6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-benzyl]-isochinolin, Papaverolin** $C_{16}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

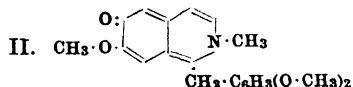
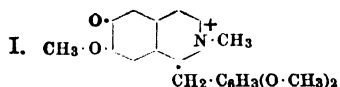


6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-isochinolin, 6.7-Dimethoxy-1-veratryl-isochinolin, Papaverolin-tetramethyläther, Papaverin $C_{20}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (S. 220). Über das Vorkommen $CH_3 \cdot O$ in Papaver somniferum L. (Opiumpflanze) vgl. Kerbosch, *Ar.* **248**, 536. — Kondensation von übersättigtem Dampf: Starinkewitsch, Tammann, *Ph. Ch.* **85**, 575. Optische Eigenschaften der Krystalle: Wright, *Am. Soc.* **38**, 1655. 100 Tle. Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 20° 0,518 Tle. Papaverin (Gori, *C.* **1914 I**, 1378). Bei 20° lösen 100 Tle. Diäthylamin 0,4, 100 Tle. Anilin 29, 100 Tle. Piperidin 1, 100 Tle. Pyridin 8 Tle. Papaverin (Scholtz, *Ar.* **250**, 423). — Wird durch Mercuriacetat in essigsaurer Lösung zu Papaverinol (S. 259) oxydiert (Gadamer, *Ar.* **253**, 284). Liefert mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure



Bis - [6.7 - dimethoxy - 1 - (3.4 - dimethoxy - benzyl) - isochinoly] - (5) - methan¹⁾ (FREUND, FLAUSCHER, *B.* 48, 408). Gibt mit Opiansäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-5-[6.7-dimethoxy-phthalidyl-(3)]-isochinolin¹⁾ (Syst. No. 4300) (FR., FL., *B.* 48, 407). — Zur physiologischen Wirkung vgl. MEISSNER, *Bio. Z.* 54, 426; TRENDLENBURG, *Ar. Pth.* 81, 118. Verhalten im tierischen Organismus: ZAHN, *Bio. Z.* 68, 444. — Gibt mit Alkohol + konz. Schwefelsäure auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid-Lösung eine helle gelbgrüne Färbung, die bald gelb wird (PICTET, KRAMERS, *B.* 43, 1335). Farbreaktion mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in konz. Schwefelsäure: WASICKY, *Fr.* 54, 394. Mikrochemischer Nachweis mit Natriumperechlorat: DENIGÈS, *C.* 1917 II, 648; mit Zinkchloridjodid: TUNMANN, *C.* 1917 I, 701. Zum Nachweis neben den anderen Opium-alkaloiden vgl. KERBOSCH, *Ar.* 248, 541. Bestimmung durch konduktometrische Titration: DUTOIT, MEYER-LÉVY, *J. Chim. phys.* 14, 359. Bestimmung durch Verseifen mit Jodwasserstoffsäure und Auffangen des entstandenen Methyljodids in alkoh. Silbernitrat-Lösung: GSELL, MARSCHALKO, *Fr.* 53, 677. — $C_{20}H_{21}O_4N + HCl$. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1928], S. 511. — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HBr + ZnCl_2$ oder $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + ZnBr_2$. Gelbliche Krystalle. F: 177° (DUBSKY, *J. pr.* [2] 90, 115). — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HBr + CdCl_2$ oder $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + CdBr_2$. Wasserhaltiges (?) Krystallpulver. Färbt sich oberhalb 100° gelb; F: 185° (D., *J. pr.* [2] 90, 112). 10 cm³ gesättigte alkoholische Lösung enthalten bei Zimmertemperatur 0,003 g Salz. — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HI + CdCl_2$ oder $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + CdI_2$. Blättchen. F: 176° (D.). 10 cm³ gesättigte alkoholische Lösung enthalten bei Zimmertemperatur 0,004 g Salz. — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HI + CdBr_2$ oder $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HBr + CdI_2$. Krystallpulver. F: 188° (D.). — Saures Oxalat $C_{20}H_{21}O_4N + C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 196° (Aufschäumen) (PICTET, KRAMERS, *B.* 43, 1330). Schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in heißem Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

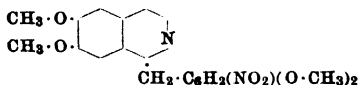
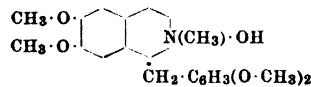
Anhydro - [2-methyl-6-oxy-7-methoxy-1-veratryl-isochinoliniumhydroxyd] „N-Methyl-norpapaverinium-phenolbetain“ $C_{30}H_{21}O_4N$, Formel I bzw. II (S. 224).



10 cm³ Alkohol lösen bei 20° 0,13 g wasserfreies Betain (DECKER, EICHLER, *A.* 395, 378). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure in Gegenwart von etwas Platinchlorid Pseudolaudanin (S. 252).

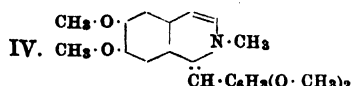
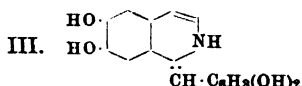
Papaverin-hydroxymethylat, N-Methyl-papaveriniumhydroxyd $C_{21}H_{25}O_6N$, s. nebenstehende Formel (S. 224). Bei der Reduktion des methylschwefelsauren Salzes mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure erhält man dl-Laudanosin (S. 252) und N-Methyl-pavin (S. 253) (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* 97, 1323).

6.7-Dimethoxy-1-[6-nitro-3.4-dimethoxy-benzyl]-isochinolin, Nitropapaverin $C_{30}H_{29}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel (S. 228). Reduktion mit Zinn und Salzsäure zu (nicht näher beschriebenen) Aminotetrahydropapaverin und Kondensation diesesamins mit Acetal: PICTET, D. R. P. 281047; *C.* 1915 I, 71; *Frđl.* 12, 750; vgl. a. P., MALINOWSKI, *B.* 46, 2692.



2. 6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-benzal]-1.2-dihydro-isochinolin $C_{16}H_{13}O_4N$, Formel III.

N-Methyl-isopapaverin $C_{21}H_{25}O_6N$, Formel IV (S. 229). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid ein quaternäres Jodid, das nach Überführung in die Base und Oxydation mit



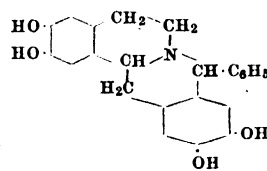
Kaliumpermanganat Acetoveratron und 2-Methyl-6.7-dimethoxy-isochinolon-(1) gibt (HAMILTON, ROBINSON, *Soc.* 109, 1036).

¹⁾ Diese Formel erscheint im Hinblick auf die Arbeit von SPÄTH, POLGAR (*B.* 59 [1926] 2788) unsicher.

4. Tetraoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-25} O_4 N$.

2.3.12.13-Tetraoxy-9-phenyl-berbin $C_{23}H_{21}O_4N$,
s. nebenstehende Formel.

2.3.12.13-Tetramethoxy-9-phenyl-berbin $C_{27}H_{29}O_4N = NC_{17}H_{15}(C_6H_5)(O \cdot CH_3)_4$. B. Aus Py-Tetrahydro-papaverin und Benzaldiäthyläther in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (PICTET, D. R. P. 281047; C. 1915 I, 71; *Frdl.* 12, 749). — F: 260—262°. — Hydrochlorid. F: 304—306° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

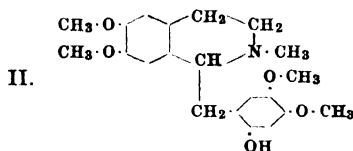
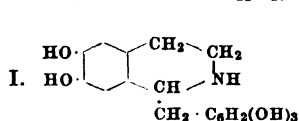


E. Pentaoxy-Verbindungen.

1. Pentaoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-15} O_5 N$.

6.7-Dioxy-1-[2.4.5-trioxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{16}H_{17}O_5N$, Formel I.

2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-[2-oxy-4.5-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Oxylaundanosin $C_{21}H_{27}O_5N$, Formel II.



a) Rechtsdrehende Form, d-Oxylaundanosin. B. Aus der inakt. Form durch Spaltung mit d-Weinsäure (GADAMER, *Ar.* 249, 696). — Nadeln (aus Äther). F: 188—190,5°. Leichter löslich in Alkohol und Äther als die inakt. Form. $[\alpha]_D$: ca. +50° (Chloroform; c = 1). — Saures d-Tartrat. Blättchen. Sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

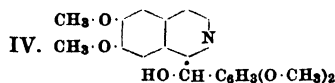
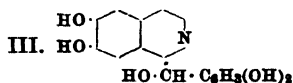
b) Linksdrehende Form, l-Oxylaundanosin. B. Aus der inakt. Form durch Spaltung mit l-Weinsäure (GADAMER, *Ar.* 249, 696). — Nadeln (aus Äther). F: 188—190,5°. In Alkohol und Äther leichter löslich als die inakt. Form. $[\alpha]_D$: ca. —50° (Chloroform; c = 1). — Saures l-Tartrat. Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

c) Inaktive Form, dl-Oxylaundanosin. B. Aus Aminolaundanosin (Syst. No. 3426) durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Zersetzen des Diazoniumsalzes mit Kupferpulver, neben anderen Produkten (GADAMER, *Ar.* 249, 687, 695). — Tafeln (aus Äther). Beginnt bei 175—180° sich zu schwärzen; F: 189—190,5°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther; löslich in Natronlauge. — Wird durch konz. Schwefelsäure zuerst gelbrötlich, dann meergrün, endlich schwach blau gefärbt. Weitere Farbreaktionen: G. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig grünviolette Färbung, die auf Zusatz von Alkohol in Grün umschlägt. — Saures d-Tartrat. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

2. Pentaoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-19} O_5 N$.

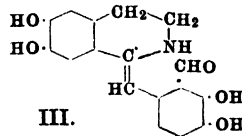
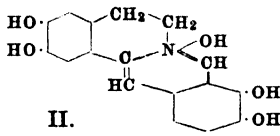
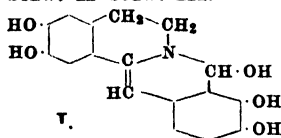
1. 6.7-Dioxy-1-[3.4.α-trioxy-benzyl]-isochinolin $C_{16}H_{15}O_5N$, Formel III.

6.7-Dimethoxy-1-[α-oxy-3.4-dimethoxy-benzyl]-isochinolin, Papaverinol $C_{20}H_{21}O_5N$, Formel IV (*S.* 232). B. Durch Oxydation von Papaverin mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung (GADAMER, *Ar.* 253, 284).

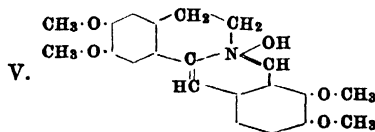
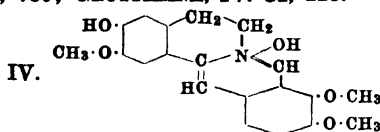


2. Pentaoxy-Verbindungen $C_{17}H_{15}O_5N$.

1. **2.3.9.11.12-Pentaoxy-16.17-didehydro-berbin** bzw. **2.3.11.12-Tetraoxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd** bzw. **6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-2-formyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{17}H_{15}O_5N$, Formel I bzw. II bzw. III.



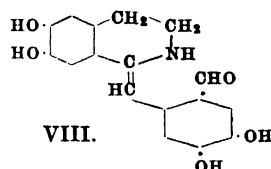
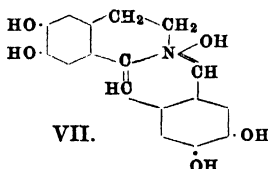
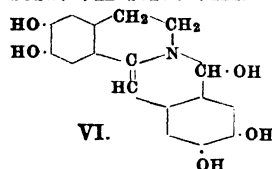
3-Oxy-2.11.12-trimethoxy-8.9.16.17-tetradehydroberbiniumhydroxyd $C_{20}H_{21}O_8N$, Formel IV, bzw. desmotrope Formen (vgl. oben). **Jatrorrhizin** (S. 233). Physiologische Wirkung: BIBERFELD, C. 1910 I, 2126. — Mikrochemischer Nachweis: TUNMANN, P. C. H. 55, 780; GRUTTERINK, Fr. 51, 228.



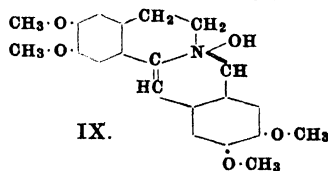
2.3.11.12-Tetramethoxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd $C_{21}H_{23}O_8N$, Formel V, bzw. desmotrope Formen (vgl. oben), **Palmatin** (S. 233). Bei der Oxydation des Nitrats mit Kaliumpermanganat in wäBr. Kaliumcarbonat-Lösung entstehen Corydaldin (Syst. No. 3240) und Hemipinsäure (Ergw. Bd. X, S. 274) (FEIST, SANDSTEDT, Ar. 256, 18). Das Nitrat liefert in Gegenwart von Natronlauge mit Chloroform die Verbindung $C_{21}H_{23}O_8NCl_3$, mit Aceton die Verbindung $C_{21}H_{23}O_8N$ (s. u.) (F., S.). — Physiologische Wirkung: BIBERFELD, C. 1910 I, 2126. — Mikrochemischer Nachweis: GRUTTERINK, Fr. 51, 230. — Chlorid $C_{21}H_{23}O_8N \cdot Cl + 3H_2O$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 205° (Zers.) (F., S., Ar. 256, 12). Löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — Jodid $C_{21}H_{23}O_8N \cdot I + 2H_2O$. Goldgelbe, stark bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser). F: 240° (Zers.) (F., S.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — Sulfat $(C_{21}H_{23}O_8N)_2SO_4 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 250° (F., S.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Wasser. — Nitrat $C_{21}H_{23}O_8N \cdot NO_3 + 2H_2O$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 239° (F., S.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — $C_{21}H_{23}O_8N \cdot Cl + AuCl_3$. Zimtbraunes Kristallpulver (F., S.). Etwas löslich in Alkohol unter teilweiser Zersetzung. — $2C_{21}H_{23}O_8N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbes Kristallpulver. F: 236° (F., S.). Sehr schwer löslich. Verbindung $C_{21}H_{23}O_8NCl_3$. B. Durch Schütteln einer Lösung von Palmatin-nitrat in wenig Wasser mit Chloroform und Natronlauge (FEIST, SANDSTEDT, Ar. 256, 16). — Graugelbe Kristalle (aus Chloroform und Alkohol). F: 189°.

Verbindung $C_{21}H_{23}O_8N$. B. Aus Palmatin-nitrat und Aceton in Gegenwart von Natronlauge (FEIST, SANDSTEDT, Ar. 256, 17). — Rotbraune Kristalle. F: 143°.

2. **2.3.9.12.13-Pentaoxy-13.17-didehydro-berbin** bzw. **2.3.12.13-Tetraoxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd** bzw. **6.7-Dioxy-1-[4.5-dioxy-2-formyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{17}H_{15}O_5N$, Formel VI bzw. VII bzw. VIII.



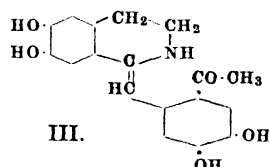
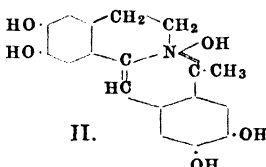
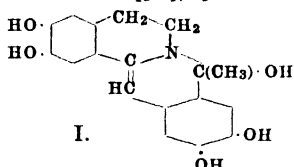
2.3.12.13-Tetramethoxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd $C_{21}H_{23}O_8N$, Formel IX, bzw. desmotrope Formen (vgl. oben), **Dehydronorcoralydin**. B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Norcoralydin (S. 256) mit alkoh. Jod-Lösung im Rohr auf 100° (PICTET, CHOU, B. 49, 373). — Bei Einw. von Silberoxyd auf die wäBr. Lösung des Chlorids und Eindampfen der entstandenen Flüssigkeit erhält man eine bei ca. 175° schmelzende



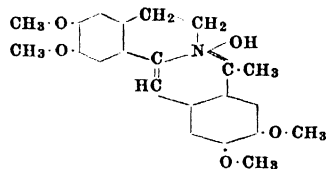
Verbindung. Bei der Einw. von wäbr. Kalilauge auf das Chlorid oder Nitrat erhält man neben einer bei ca. 195° schmelzenden Base (Hydrochlorid: gelbe Nadeln, F: 212°) eine Lösung, die beim Ansäuern „Oxydehydronorcoralydin“ (Syst. No. 3241) liefert. Das Nitrat gibt mit Chloroform in Gegenwart von Kalilauge eine bei 215° schmelzende Verbindung, mit Aceton in Gegenwart von Kalilauge eine bei 150° schmelzende Verbindung. Das Jodid gibt mit Methylmagnesiumjodid eine bei ca. 180° schmelzende Base, die bei der Oxydation mit alkoh. Jod-Lösung das Jodid des Dehydrocoralydins (s. u.) liefert. — Chlorid. Gelbe Nadeln. F: 220°. — Jodid $C_{21}H_{22}O_4N \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus 40%iger Essigsäure). F: 252,5°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure. — Nitrat $C_{21}H_{22}O_4N \cdot NO_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 261°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 255°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

3. Pentaoxy-Verbindungen $C_{18}H_{17}O_5N$.

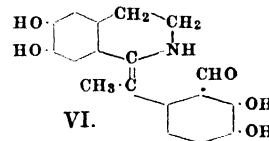
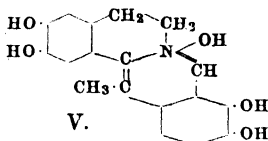
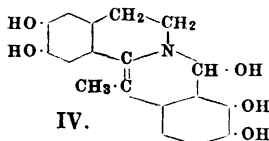
1. **2.3.9.12.13 - Pentaoxy - 9 - methyl - 16.17 - didehydro - berbin** bzw. **2.3.12.13 - Tetraoxy - 9 - methyl - 8.9.16.17 - tetradehydro - berbiniumhydroxyd** bzw. **6.7 - Dioxy - 1 - [4.5 - dioxy - 2 - acetyl - benzal] - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin** $C_{18}H_{17}O_5N$, Formel I bzw. II bzw. III.



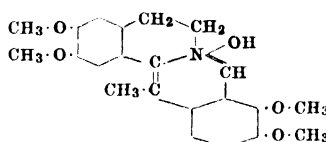
2.3.12.13 - Tetramethoxy - 9 - methyl - 8.9.16.17 - tetradehydro - berbiniumhydroxyd $C_{22}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen (vgl. oben), **Dehydrocoralydin**. B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von α -Coralydin oder β -Coralydin mit alkoh. Jod-Lösung im Rohr auf 100° und Behandeln des entstandenen Perjodids mit schwefeliger Säure (PICTET, MALINOWSKI, B. 46, 2694, 2697). Das Jodid erhält man aus Dehydronorcoralydinjodid durch Kochen mit Methylmagnesiumjodid in Äther und Behandeln der bei ca. 180° schmelzenden Base mit alkoh. Jod-Lösung im Rohr bei 100° (PICTET, CHOU, B. 49, 375). — Chlorid. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 230° (P., M.). — Jodid. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 263° (P., M.; P., CH.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. — Nitrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 277—278° (P., M.). — Chloraurat. Gelbbraune Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 252° (Zers.) (P., M.).



2. **2.3.9.11.12 - Pentaoxy - 16 - methyl - 16.17 - didehydro - berbin** bzw. **2.3.11.12 - Tetraoxy - 16 - methyl - 8.9.16.17 - tetradehydro - berbiniumhydroxyd** bzw. **6.7 - Dioxy - 1 - [3.4 - dioxy - α - methyl - 2 - formyl - benzal] - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin** $C_{18}H_{17}O_5N$, Formel IV bzw. V bzw. VI.



2.3.11.12 - Tetramethoxy - 16 - methyl - 8.9.16.17 - tetradehydro - berbiniumhydroxyd $C_{22}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen (vgl. oben), **Dehydrocorydalin** (S. 235). B. Aus d-Corydalin (S. 257) durch Oxydation mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung (LEGERLOTZ, Ar. 256, 168; vgl. GADAMER, Ar. 253, 279). — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von auf Kohle niedergeschlagenem Palladium (L., Ar. 256, 166) sowie durch platinisiertes Zink und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GADAMER, Ar. 254, 299) zu dl-Corydalin reduziert.



III. Oxo-Verbindungen.

A. Monooxo-Verbindungen.

1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON$.1. Oxo-Verbindungen C_5H_9ON .

1. *2-Oxo-piperidin*, *δ-Valerolactam*, *Piperidon-(2)*, *α-Piperidon*
 $C_5H_9ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CO \end{array}$

N-Methyl-α-piperidon $C_6H_{11}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C-N(CH_3)-CO \end{array}$. B. Aus *δ-Methylamino-n-valeriansäure* beim Erhitzen auf 130—160° (E. FISCHER, BERGMANN, A. 398, 114). — Hygroskopische Flüssigkeit. K_p : 94—95° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Schwer löslich in starken Alkaliläugen. Die wäßr. Lösung reagiert neutral.

x.x-Dibrom-α-piperidon (P) $C_5H_7ONBr_2$. B. Neben anderen Produkten beim Behandeln von *δ-Benzamino-n-valeriansäure* (Ergw. Bd. IX, S. 113) mit Brom in Gegenwart von rotem Phosphor in der Kälte (E. FISCHER, BERGMANN, A. 398, 116; vgl. F., ZEMPLÉN, B. 42, 1024). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: 162—164° (korr.). Schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien.

2. *4-Oxo-piperidin*, *Piperidon-(4)*, *γ-Piperidon* bzw. *4-Oxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin*, *4-Oxy-Δ³-piperidin* $C_5H_9ON = \begin{array}{c} H_2C-CO-CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CH_2 \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} H_2C-C(OH)-CH \\ | \\ H_2C-NH-CH_2 \end{array}$. B. Aus 4-Methoxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin und aus 4-Phenoxy-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin beim Abdampfen mit Salzsäure (KOENIGS, NEUMANN, B. 48, 960). — Die freie Base läßt sich nicht destillieren und erstarrt beim Aufbewahren zu einer Gallerte. — $C_5H_9ON + HCl$. F: 147—149°. — $C_5H_9ON + HCl + H_2O$. Krystalle. F: 94—96°. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. Oxo-Verbindungen $C_6H_{11}ON$.

1. *2-Formyl-piperidin*, *Piperidin-aldehyd-(2)*, *α-Piperidinaldehyd*
 $C_6H_{11}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CH-CHO \end{array}$

α-Piperidinaldehyd-diäthylacetal $C_{10}H_{21}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CH-CH(O-C_2H_5)_2 \end{array}$. B. Aus *α-Pyridinaldehyd-diäthylacetal* bei der Reduktion mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol (HARRIES, LÉNÁRT, A. 410, 105). — Flüssigkeit von aminartigem Geruch. K_{p14} : 95—105°. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch.

α-Piperidinaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{13}H_{16}O_2N_4 = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CH-CH:N-NH-C_6H_4-NO_2 \end{array}$. B. Aus *α-Piperidinaldehyd-diäthylacetal* durch Erwärmen mit konz. Salzsäure und nachfolgende Umsetzung mit 4-Nitro-phenylhydrazin (HARRIES, LÉNÁRT, A. 410, 106). — $C_{13}H_{16}O_2N_4 + HCl$. Gelbes Pulver (aus Alkohol + Äther). F: 228° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

2. **2-Oxo-3-methyl-piperidin, 3-Methyl-piperidon-(2)** $C_6H_{11}ON =$

$$\begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH-CH_3 \\ | \\ H_2C-NH-CO \end{array} \quad (S. 240). \quad B. \text{ Neben anderen Verbindungen beim Kochen von } \alpha\text{-Methyl-} \\ \alpha\text{-[}\gamma\text{-phthalimido-propyl]}\text{-acetessigsäure-äthylester mit Salzsäure (D: 1,10) und nachfolgenden} \\ \text{Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf } 185\text{--}190^\circ \text{ (LIPP, WIDNMANN, A. 409,} \\ 144). \text{— Tafeln (aus Petroläther). F: } 55\text{--}56^\circ. \text{ Kp}_{707}: 247\text{--}248^\circ. \text{ Sehr leicht löslich in Wasser,} \\ \text{Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,10)} \\ \delta\text{-Amino-}\alpha\text{-methyl-n-valeriansäure.}$$

3. **2-Acetyl-pyrrolidin, Methyl-α-pyrrolidyl-keton** $C_6H_{11}ON =$

$$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CH-CO-CH_3 \end{array}$$

1-Methyl-2-acetyl-pyrrolidin, Methyl-[N-methyl-α-pyrrolidyl]-keton $C_7H_{13}ON$, Formel I. Ist nach Hess (Priv.-Mitt.) vielleicht als 5-Methyl-3.4-trimethylen-oxazolidin (Formel II) aufzufassen. — B. Beim Erhitzen von Methyl-α-pyrrolidyl-carbinol mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 120° (Hess, Merck, Uibrig, B. 48, 1900). — Narkotisch riechendes Öl. $Kp_{25}: 56\text{--}57^\circ$. — Pikrat $C_7H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 174° bis 175° .

1-Äthyl-2-acetyl-pyrrolidin, Methyl-[N-äthyl-α-pyrrolidyl]-keton $C_8H_{15}ON$, Formel III. Ist nach Hess (Priv.-Mitt.) vielleicht als 2.5-Dimethyl-3.4-trimethylen-oxazolidin (Formel IV) aufzufassen. — B. Beim Erhitzen von Methyl-α-pyrrolidyl-carbinol mit Acetaldehyd in salzsaurer Lösung auf $100\text{--}120^\circ$ (Hess, Merck, Uibrig, B. 48, 1901; Bayer & Co., D. R. P. 291222; C. 1916 I, 863; Frdl. 12, 802). — $Kp_{22}: 65^\circ$ (B. & Co.). — Pikrat. F: 160° (B. & Co.).

1-Benzyl-2-acetyl-pyrrolidin, Methyl-[N-benzyl-α-pyrrolidyl]-keton $C_{13}H_{17}ON$, Formel V. Ist nach Hess (Priv.-Mitt.) vielleicht als 5-Methyl-2-phenyl-3.4-trimethylen-oxazolidin (Formel VI) aufzufassen. — B. Beim Erhitzen von Methyl-α-pyrrolidyl-carbinol



mit Benzaldehyd und konz. Salzsäure in Alkohol im Rohr auf 120° (Hess, Merck, Uibrig, B. 48, 1901). — $Kp_{21}: 139\text{--}141^\circ$. — Pikrat $C_{13}H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 163° ; die Schmelze wird bei 166° klar.

4. **2-[β-Oxo-äthyl]-pyrrolidin, [α-Pyrrolidyl]-acetaldehyd** $C_6H_{11}ON =$

$$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CH-CH_2-CHO \end{array}$$

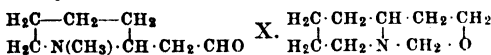
[N-Methyl-α-pyrrolidyl]-acetaldehyd $C_7H_{13}ON$, Formel VII. Ist nach Hess (Priv.-Mitt.) vielleicht als 3.4-Trimethylen-tetrahydro-1.3-oxazin (Formel VIII) aufzufassen. — B. Beim Erhitzen von β-[α-Pyrrolidyl]-äthylalkohol mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf $115\text{--}120^\circ$ (Hess, Merck, Uibrig, B. 48, 1894). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. $Kp_{15-16}: 79\text{--}80^\circ$. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. — Reduziert ammoniakalische Silberoxyd-Lösung in der Kälte. — Pikrat $C_7H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle. F: 181° .

3. Oxo-Verbindungen $C_7H_{13}ON$.

1. **2-[β-Oxo-äthyl]-piperidin, [α-Piperidyl]-acetaldehyd** $C_7H_{13}ON =$

$$\begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CH-CH_2-CHO \end{array}$$

[N-Methyl-α-piperidyl]-acetaldehyd $C_8H_{15}ON$, Formel IX. Ist nach Hess (Priv.-Mitt.) vielleicht als 3.4-Tetramethylen-tetrahydro-1.3-oxazin (Formel X) aufzufassen. — B. Beim Erhitzen von 2-[β-Oxy-äthyl]-piperidin mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf $120\text{--}125^\circ$



(HESS, MERCK, UBRIG, *B.* **48**, 1899). — Narkotisch riechende Flüssigkeit. Kp_{15} : 82—83°. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. — Reduziert ammoniakalische Silberoxyd-Lösung bei gelindem Erwärmen energisch, FEHLINGSche Lösung beim Kochen schwach (H., M., U.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalilauge unter Bildung von Formaldehyd (H., M., U.). — Pikrat $C_8H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 154°; die Schmelze wird bei 158° klar (H., M., U.).

2. **3-Acetyl-piperidin, Methyl- β -piperidyl-keton** $C_7H_{13}ON =$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$
 $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$

Methyl-[N-methyl- β -piperidyl]-ketoxim $C_8H_{16}ON_2 =$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot OH$ (S. 244). F: 118—120° (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 96). —
 $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2$
 Hydrochlorid. Zerfließlich, krystallinisch. F: 168°.

Methyl-[N-methyl- β -piperidyl]-keton-semicarbazon $C_8H_{16}ON_4 =$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (S. 244). F: 182—183° (L., W., *A.* **409**, 98).
 $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2$

1-Äthyl-3-acetyl-piperidin, Methyl-[N-äthyl- β -piperidyl]-keton $C_9H_{17}ON =$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$ (S. 244). B. {Aus 1-Äthyl-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin....
 $H_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2$
 (LADENBURG, *A.* **304**, 58); LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 116). — Hydrochlorid. Strahlig krystallinisch, zerfließlich. — $C_9H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus Wasser). F: 116° (beginnende Zers.). — $2C_9H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Erweicht bei 135°, schmilzt bei 143—145°.

Oxim $C_9H_{18}ON_2 = C_2H_5 \cdot NC_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot OH$. Prismen (aus Äther). F: 128—129° (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 117). Ziemlich schwer löslich in Äther, löslich in Wasser und Alkohol.

Phenylhydrazon $C_{15}H_{19}N_3 = C_2H_5 \cdot NC_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. — $C_{15}H_{19}N_3 + HCl$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). F: 217—218° (Zers.) (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 118). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Wasser.

Semicarbazon $C_{16}H_{20}ON_4 = C_2H_5 \cdot NC_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 160° (schwache Zers.) (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 118). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser, schwer in Äther und Petroläther.

3. **4-Oxo-3,5-dimethyl-piperidin, 3,5-Dimethyl-piperidon-(4)** $C_7H_{13}ON =$
 $CH_3 \cdot HC \cdot CO \cdot CH \cdot CH_3$
 $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$

1.3.5-Trimethyl-piperidon-(4) $C_8H_{15}ON =$ $CH_3 \cdot HC \cdot CO \cdot CH \cdot CH_3$
 $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2$. B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Methylamin-hydrochlorid oder Ammonium-chlorid mit Formaldehyd-Lösung und Diäthylketon (MANNICH, *Ar.* **255**, 269, 272, 276). — $C_8H_{15}ON + HCl$. Prismen (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 200° rot; F: 235°. Unlöslich in Aceton. — $2C_8H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. F: 204°. Ziemlich leicht löslich.

Oxim $C_8H_{16}ON_2 =$ $CH_3 \cdot HC \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH \cdot CH_3$
 $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2$. — $C_8H_{16}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 191—192° (MANNICH, *Ar.* **255**, 272). Löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aceton.

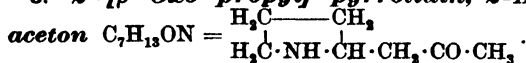
4. **2-[α -Oxo-propyl]-pyrrolidin, 2-Propionyl-pyrrolidin, Äthyl- α -pyrrolidyl-keton** $C_7H_{13}ON =$
 $H_2C \cdot CH_2$
 $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5$

1-Methyl-2-propionyl-pyrrolidin, Äthyl-[N-methyl- α -pyrrolidyl]-keton $C_8H_{15}ON =$
 $H_2C \cdot CH_2$
 $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von Äthyl- α -pyrrolidyl-carbinol mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 115—120° (HESS, *B.* **46**, 4107; BAYER & Co., D. R. P. 287802; C. 1915 II, 1033; *Frdl.* **12**, 800). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{12} : 70—75° (korr.) (H.; B. & Co.). Mit Wasserdampf flüchtig (H.). Sehr leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (H.). — Reduziert alkal. Permanganat-Lösung,

Silbernitrat-Lösung und neutrale Goldchlorid-Lösung (H.). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. F: 106° (korr.) (H.). Unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_8H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei ca. 95°; F: 103° (korr.) (H., B. 46, 4109). In 10 cm³ heißem absolutem Alkohol lösen sich ca. 1,5 g.

Oxim $C_8H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot NC_4H_7 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_2H_5$. Kp._{ca. 16}: 140° (Hess, B. 46, 4108). Bildet kein Pikrat.

5. 2-[β-Oxo-propyl]-pyrrolidin, 2-Acetonpyl-pyrrolidin, α-Pyrrolidyl-



1-Methyl-2-acetonpyl-pyrrolidin, [N-Methyl-α-pyrrolidyl]-acetone, Hygrin

$C_8H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 244). B. Durch Erhitzen von 2-[β-Oxy-propyl]-pyrrolidin mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 115—120° (Hess, B. 46, 4111; BAYER & Co., D. R. P. 287802; C. 1915 II, 1033; *Frdl.* 12, 800). — Riecht mohnartig. Kp.₁₄: 79—83° (korr.); Kp._{21—23}: 89—92° (korr.) (H.; B. & Co.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (H.). — Reduziert Silbernitrat-Lösung beim Erwärmen (H.). — Pikrat $C_8H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Das Pikrat des synthetischen Hygrins sintert bei 162° und schmilzt bei 176° (korr.) (H.; B. & Co.); das Pikrat eines natürlichen Hygrins zeigte den Schmelzpunkt 158° (korr.) (H.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (H.).

Hygrin-oxim $C_8H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot NC_4H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot OH$ (S. 245). F: 125° (korr.) (Hess, B. 46, 4113).

6. 5-Oxo-2.4.4-trimethyl-pyrrolidin, 2.4.4-Trimethyl-pyrrolidon-(5)

$C_8H_{15}ON = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Beim Kochen von ω,ω-Dimethyl-ω-allyl-acetophenon mit 1,25 Mol Natriumamid und 1 Vol. Benzol (HALLER, BAUER, C. r. 158, 1087). Bei der Einw. von wäßr. Alkalien auf das Hydrochlorid der γ-Amino-α,α-dimethyl-n-valeriansäure (H., B., C. r. 158, 1088). Durch Reduktion von α,α-Dimethyl-lävulinsäure-phenylhydrazon mit Natriumamalgam und Essigsäure in Alkohol bei höchstens 5—8° und Zusatz von Alkalilauge zum Reaktionsprodukt (H., B., C. r. 158, 1091). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 92°. Kp.₁₆: 123—124°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung bei 50° 2-Oxy-2.4.4-trimethyl-pyrrolidon-(5). Gibt beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,25) Dimethylmalonsäure. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° γ-Amino-α,α-dimethyl-n-valeriansäure.

1.2.4.4-Tetramethyl-pyrrolidon-(5) $C_8H_{15}ON = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} CH_3 \\ | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 2.4.4-Trimethyl-pyrrolidon-(5) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natriumamid und mit Methyljodid in siedendem Äther (HALLER, BAUER, C. r. 158, 1089). — Kp.₁₆: 92—96°.

4. Oxo-Verbindungen $C_8H_{15}ON$.

1. 2-[α-Oxo-propyl]-piperidin, 2-Propionyl-piperidin, Äthyl-α-piperidylketon, Conhydrinon $C_8H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5 \end{array}$

a) *Links-drehendes 2-Propionyl-piperidin, d-Conhydrinon* $C_8H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5 \end{array}$. B. Bei der Oxydation von N-Methyl-conhydrin (S. 191) mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung (Hess, Eichel, B. 50, 1403; vgl. H., GRAU, A. 441 [1925], 112). — Kp.₁₆: 94° (H., El.). Sehr leicht löslich in Wasser (H., B. 52, 980). $[\alpha]_D^{20}$: —11,4° (Wasser; p = 4) (H.); $[\alpha]_D^{20}$: —6,1° (bezogen auf Sulfat; Wasser; p = 7) (H., B. 52, 979 Anm. 2). — Reagiert nicht mit salpetriger Säure (H., B. 52, 980). Gibt mit Methyljodid in Methanol N-Methyl-d-conhydrinon-jodmethylat (s. u.) (H., B. 52, 986). Einw. von Dimethylsulfat in wäßr. Lösung: H., B. 52, 982. — $C_8H_{15}ON + HBr$. Krystalle (aus Aceton). F: 146° (H., B. 52, 980). — Pikrat $C_8H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 107—108° (H., GRAU, A. 441, 117).

d-Conhydrinon-hydrason $C_8H_{17}N_3 = HNC_4H_7 \cdot C(C_2H_5) \cdot N \cdot NH_2$. B. Aus d-Conhydrinon und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (Hess, B. 52, 981). — Öl. Kp.₁₆: 123—125°. — Pikrat $C_8H_{17}N_3 + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 164°. Schwer löslich in Methanol.

N-Methyl-d-conhydrinon-hydroxymethylat $C_{10}H_{11}O_2N =$
 $H_2C-CH_2-CH_2$
 $H_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{10}H_{20}ON \cdot I$. B. Aus d-Conhydrinon und Methyljodid in Methanol (Hess, B. 52, 986). Prismen (aus Methanol). F: 113°. $[\alpha]_D^{25}$: —2,5° (Wasser; p = 24).

N-Carbäthoxy-d-conhydrinon $C_{11}H_{13}O_3N =$
 $H_2C-CH_2-CH_3$
 $H_2C \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. B. Aus d-Conhydrinon, Chlorameisensäureäthylester und wäbr. Natronlauge bei 0° (Hess, B. 52, 981, 1631). — Kp_{15} : 133° (H., B. 52, 981). — Gibt beim Kochen mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge 2-[β -Oxo-butyl]-pyrrolidin (S. 273) (H., B. 52, 1624, 1631).

b) **Inaktives 2-Propionyl-piperidin, dl-Conhydrinon** $C_8H_{15}ON =$
 $H_2C-CH_2-CH_3$
 $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. B. Aus N-Methyl-dl-conhydrinon durch Einw. von Azodicarbonylsäurediäthylester in siedendem Methanol und nachfolgendes Erwärmen mit verd. Salzsäure (Hess, B. 52, 1630). — Kp_{10} : 93—94°.

1-Methyl-2-propionyl-piperidin, N-Methyl-dl-conhydrinon $C_8H_{17}ON =$
 $H_2C-CH_2-CH_2$
 $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. B. Aus den N-Methylderivaten des niedrigschmelzenden und des inakt. hochschmelzenden Äthyl- α -piperidyl-carbinols (S. 191) durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 65—90° (Hess, B. 52, 989). Bei der Behandlung von d-Conhydrinon mit Dimethylsulfat in Wasser in der Kälte (H., B. 52, 982). — Öl. Kp_{15} : 95°; Kp_{12} : 88—89°. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. — Reagiert nicht mit Semicarbazid (H., B. 52, 983). Liefert bei Einw. von Azodicarbonylsäurediäthylester in siedendem Methanol und nachfolgendem Erwärmen mit Salzsäure dl-Conhydrinon (H., B. 52, 1630). — $C_8H_{17}ON + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Aceton). F: 124° (H., B. 52, 984). — $C_8H_{17}ON + HBr$. Nadeln (aus Aceton + Äther). F: 152—153° (H., GRAY, A. 441 [1925], 119 Anm. 2). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther (H., B. 52, 984). — Pikrat $C_8H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 106° (H., B. 52, 984).

N-Methyl-dl-conhydrinon-oxim $C_8H_{15}ON_1 = CH_3 \cdot NC_2H_5 \cdot C(C_2H_5) : N \cdot OH$. Öl. Kp_{22} : 158° (Hess, B. 52, 984). — Pikrat $C_8H_{15}ON_1 + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 118°; die Schmelze wird bei ca. 145° klar.

N-Methyl-dl-conhydrinon-hydrazon $C_8H_{15}N_3 = CH_3 \cdot NC_2H_5 \cdot C(C_2H_5) : N \cdot NH_2$. Kp_{10} : 122—125° (Hess, B. 52, 1629). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 160—170° N-Methyl-dl-coniin.

N-Methyl-dl-conhydrinon-hydroxymethylat $C_{10}H_{11}O_2N =$
 $H_2C-CH_2-CH_3$
 $H_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{10}H_{20}ON \cdot I$. B. Aus N-Methyl-dl-conhydrinon und Methyljodid in Methanol (Hess, B. 52, 986). Prismen (aus Alkohol). F: 117—119°.

2. **2-[β -Oxo-propyl]-piperidin, 2-Acetonyl-piperidin, α -Piperidyl-aceton, Isopelletierin** $C_8H_{15}ON =$
 $H_2C-CH_2-CH_3$
 $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

a) **Inaktives 2-Acetonyl-piperidin, inaktives Isopelletierin** $C_8H_{15}ON =$
 $H_2C-CH_2-CH_3$
 $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. V. In geringer Menge in der Stamm- und Wurzelrinde des Granatapfelbaumes (Hess, B. 52, 1009, 1012, 1635). — B. Bei der Oxydation von 2-[β -Oxy-propyl]-piperidin mit Chromtrioxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (H., EICHEL, B. 50, 1404; MEISENHEIMER, MAHLER, A. 463 [1928], 305, 313; H., LITTMANN, A. 494 [1932], 16). Aus inakt. N-Methyl-isopelletierin (S. 267) durch Einw. von Azodicarbonylsäurediäthylester in Methanol und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (H., B. 52, 1000; vgl. MEL., MA., A. 463, 306; H., L., A. 494, 12). — Öl. Kp_{10} : 86° (MEL., MA., A. 463, 314); Kp_{14} : 91—92° (H., L., A. 494, 16). D_4^{20} : 0,9624; n_D^{20} : 1,4640; n_D^{25} : 1,4669; n_D^{30} : 1,4734 (H., L.). — Färbt sich beim Aufbewahren langsam braun (MEL., MA.). — $C_8H_{15}ON + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 144—145° (MEL., MA.), 143° (H., L.). — $C_8H_{15}ON + HBr$. Krystalle (aus Aceton). F: 137° (MEL., MA.), 135° (H., L.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148° (MEL., MA.), 147—149° (H., L.).

Inaktives 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin, inaktives [N-Methyl- α -piperidyl]-aceton, inakt. N-Methyl-isopelletierin $C_9H_{17}ON = \begin{array}{c} H_3C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_3C-N(CH_3)-CH-CH_2-CO-CH_3 \end{array}$ (S. 245). Zum Vorkommen vgl. HESS, B. 52, 1012. — B. Bei der Oxydation von 1-Methyl-2-[β -oxy-propyl]-piperidin (S. 192) mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (H., EICHEL, UBRIG, B. 50, 361; MEISENHEIMER, MAHLER, A. 462 [1928], 310; H., LITTMANN, A. 494, [1932], 15). Aus Isopelletierin (S. 266) und Dimethylsulfat in kaltem Wasser (H., B. 52, 1001). — Zur Darstellung aus der Rinde des Granatapfelbaumes vgl. H., EI., B. 50, 1391. — Geraniumartig riechende Flüssigkeit. Kp_{12} : 95° (MEI., MA.); Kp_{13} : $96-98^\circ$ (H., L.). D_4^{20} : 0,9478; n_D^{20} : 1,4646; n_D^{25} : 1,4674; n_D^{30} : 1,4740 (H., L.). Sehr leicht löslich in Wasser; scheidet sich beim Erwärmen der wäßr. Lösung größtenteils wieder aus; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (H., EI., U.). — Läßt sich mit Hilfe von d- und l-Weinsäure in die opt.-akt. Komponenten (s. u. und S. 268) zerlegen (H., EI., B. 51, 746). Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in schwefelsaurer Lösung N-Methyl-piperidin- α -carbonsäure und Essigsäure (H., B. 52, 992, 998). Liefert mit Bromcyan in Äther N-Methyl-isopelletierin-brommethylat und N-Cyan-isopelletierin (s. u.) (H., B. 52, 998). Wird bei Einw. von Azodicarbonsäurediäthylester in Methanol und nachfolgendem Kochen mit verd. Salzsäure teilweise in Isopelletierin (S. 266) übergeführt (H., B. 52, 1000; vgl. MEI., MA., A. 462, 306; H., L., A. 494, 12). — Physiologische Wirkung: H., EI., U., B. 50, 363. — $C_9H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 156° ; zersetzt sich bei ca. 160° (H., B. 52, 991), 158° (MEI., MA.), $157-158^\circ$ (H., L.). — $C_9H_{17}ON + HBr$. Nadeln (aus Aceton). F: $151-152^\circ$ (H., EI., B. 50, 1394). Sehr schwer löslich in kaltem Aceton. — Pikrat $C_9H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. F: 155° (H., B. 52, 1010).

Oxim $C_9H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot NC_5H_9 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot OH$. Öl. Kp_{12} : 160° (HESS, B. 52, 992). — Pikrat $C_9H_{16}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 106° .

Hydrazon $C_9H_{16}N_2 = CH_3 \cdot NC_5H_9 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH_2$. Öl. Kp_{20} : $154-155^\circ$ (HESS, EICHEL, B. 50, 1396). Sehr leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf $150-170^\circ$ N-Methyl-dl-coniin.

Semicarbazon $C_{10}H_{20}ON_4 = CH_3 \cdot NC_5H_9 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (S. 245). F: $168-169^\circ$ (MEISENHEIMER, MAHLER, A. 462 [1928], 311), $167-168^\circ$ (HESS, LITTMANN, A. 494 [1932], 16). — $C_{10}H_{20}ON_4 + HCl$. F: 210° (MEI., MA.), $208-209^\circ$ (Zers.) (H., EICHEL, B. 50, 382), $207-208^\circ$ (H., L.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_2N = \begin{array}{c} H_3C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_3C-N(CH_3)_2(OH)-CH-CH_2-CO-CH_3 \end{array}$. B. Das Jodid entsteht aus inakt. N-Methyl-isopelletierin und Methyljodid in Alkohol (HESS, B. 52, 991). Das Bromid entsteht bei der Einw. von Bromcyan auf inakt. N-Methyl-isopelletierin in kaltem Äther (H., B. 52, 998). — Bromid $C_{10}H_{20}ON \cdot Br$. Krystalle (aus Aceton). F: $134-136^\circ$ (H., B. 52, 998). — Jodid $C_{10}H_{20}ON \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 148° (MEISENHEIMER, MAHLER, A. 462 [1928], 312), 151° (H., LITTMANN, A. 494 [1932], 16).

1-Carbäthoxy-2-acetonyl-piperidin, N-Carbäthoxy-isopelletierin $C_{11}H_{19}O_3N = \begin{array}{c} H_3C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_3C-N(CO_2 \cdot C_2H_5)-CH-CH_2-CO-CH_3 \end{array}$. B. Aus Isopelletierin (S. 266) und Chlorameisensäureäthylester bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Äther (HESS, B. 52, 1634). — Öl. Kp_{12} : $165-170^\circ$; Kp_{20} : $180-185^\circ$. Unlöslich in Wasser und in verd. Säuren. Bildet kein Pikrat. — Verharzt teilweise bei der Hydrolyse mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge.

1-Cyan-2-acetonyl-piperidin, N-Cyan-isopelletierin $C_9H_{14}ON_2 = \begin{array}{c} H_3C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_3C-N(CN)-CH-CH_2-CO-CH_3 \end{array}$. B. Neben N-Methyl-isopelletierin-brommethylat bei der Einw. von Bromcyan auf inakt. N-Methyl-isopelletierin in kaltem Äther (HESS, B. 52, 998). — Dicks Öl. Kp_{14} : 173° . Schwer löslich in Wasser. — Geht beim Kochen mit 2n-Salzsäure in eine feste, isomere Verbindung $C_9H_{14}ON_2$ über.

b) **Derivate von aktiven 2-Acetonyl-piperidinen** $C_8H_{15}ON = \begin{array}{c} H_3C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_3C-NH-CH-CH_2-CO-CH_3 \end{array}$

Rechtsdrehendes 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin, rechtsdrehendes [N-Methyl- α -piperidyl]-aceton, rechtsdrehendes N-Methyl-isopelletierin $C_8H_{17}ON = \begin{array}{c} H_3C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_3C-N(CH_3)-CH-CH_2-CO-CH_3 \end{array}$. B. Aus inakt. N-Methyl-isopelletierin durch Umsetzung mit d-Weinsäure und Behandeln des zuerst auskrystallisierenden sauren d-Tartrats mit

Alkalien (Hess, Eichel, B. 51, 746). — Kp_M : 109° (H., Et.). $[\alpha]_{D}^{18}$ Gaseigenschaft: $+11,1^\circ$ (bezogen auf Hydrochlorid; Wasser; $p = 11$), $+7,6^\circ$ (bezogen auf Sulfat; Wasser; $p = 12$) (H., B. 52, 1005 Anm. 1). — Saures d-Tartrat $C_6H_7ON + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: $133-134^\circ$ (H., Et.). $[\alpha]_{D}^{20}$ Gaseigenschaft: $+22,8^\circ$ (Wasser; $p = 5,5$) (H.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_2)_2(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ — Jodid $C_{10}H_{20}ON \cdot I$. B. Aus rechtsdrehendem N-Methyl-isopelletierin und Methyljodid in Alkohol (Hess, B. 52, 991). Tafeln (aus Methanol). F: 156° .

Links-drehendes 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin, links-drehendes [N-Methyl- α -piperidyl]-aceton, links-drehendes N-Methyl-isopelletierin $C_9H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_2)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus den bei der Umsetzung von inakt. N-Methyl-isopelletierin mit d-Weinsäure erhaltenen Mutterlaugen durch Behandeln mit Alkali, Umsetzung der freigemachten Base mit l-Weinsäure in wädr. Lösung und Zerlegen des entstandenen sauren l-Tartrats mit Kalilauge (Hess, Eichel, B. 51, 746, 747). — Kp_{10} : 107° (H., Et.). $[\alpha]_{D}^{18}$ Gaseigenschaft: $-10,6^\circ$ (bezogen auf Hydrochlorid; Wasser; $p = 9$), $-8,0^\circ$ (bezogen auf Sulfat; Wasser; $p = 23$) (H., B. 52, 1005 Anm. 1). — Saures l-Tartrat $C_6H_7ON + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol). F: $132-134^\circ$ (H., Et.). $[\alpha]_{D}^{18}$ Gaseigenschaft: $-20,8^\circ$ (Wasser; $p = 7$) (H.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_2)_2(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ — Jodid $C_{10}H_{20}ON \cdot I$. B. Aus linksdrehendem N-Methyl-isopelletierin und Methyljodid in Alkohol (Hess, B. 52, 991). Nadeln (aus Methanol). F: 156° .

Aktives 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin (?), aktives [N-Methyl- α -piperidyl]-aceton (?), aktives N-Methyl-isopelletierin, „Methylpelletierin“ von CH. TANRET und G. TANRET $C_9H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_2)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ (?) (S. 245). Giftwirkung: LOUP, C. 1916 II, 1030.

3. 2-[γ -Oxo-propyl]-piperidin (?), β -[α -Piperidyl]-propionaldehyd (?), Pelletierin $C_8H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \end{array}$ (?).

a) Natürlich vorkommendes aktives Pelletierin $C_8H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \end{array}$ (?) (S. 246). Physiologisches Verhalten: LOUP, C. 1916 II, 1030.

b) Rechtsdrehendes Pelletierin von Hess, Eichel $C_8H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \end{array}$ (?). B. Aus inakt. Pelletierin (S. 269) durch Umsetzen mit d-Weinsäure in Wasser, Eindunsten der Lösung, Zufügen von Alkohol und Behandeln des so erhaltenen sauren d-Tartrats mit Alkali (Hess, Eichel, B. 51, 743, 745). — Racemisiert sich bei der Destillation unter vermindertem Druck (H., Et.). $[\alpha]_{D}^{18}$ Gaseigenschaft: $+6,1^\circ$ (bezogen auf Sulfat; Wasser; $p = 10$) (H., B. 52, 1005 Anm. 1). — Saures d-Tartrat $C_8H_{15}ON + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol). F: 129° (H., Et.). $[\alpha]_{D}^{21}$ Gaseigenschaft: $+20,9^\circ$ (Wasser; $p = 7$) (H.).

c) Links-drehendes Pelletierin von Hess, Eichel $C_8H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \end{array}$ (?). B. Aus den bei der Umsetzung von inakt. Pelletierin mit d-Weinsäure erhaltenen Mutterlaugen durch Behandeln mit Alkali, Umsetzen der freigemachten Base mit l-Weinsäure in wädr. Lösung und Zerlegen des entstandenen sauren l-Tartrats mit Kalilauge (Hess, Eichel, B. 51, 744, 745). — $[\alpha]_{D}^{18}$ Gaseigenschaft: $-5,9^\circ$ (bezogen auf Sulfat; Wasser; $p = 9$) (Hess, B. 52, 1005 Anm. 1). — Saures l-Tartrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 129° (H., Et.). $[\alpha]_{D}^{21}$ Gaseigenschaft: $-21,8^\circ$ (Wasser; $p = 10$) (H.).

d) **Inaktives Pelletierin**, „Isopelletierin“ von CH. TANRET und G. TANRET

$C_8H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CH-CH_2-CH_2-CHO \end{array} (?)$ (S. 246). Zum Vorkommen und zur Darstellung aus der Rinde des Granatapfelbaumes vgl. HESS, EICHEL, *B.* 50, 1391, 1395; H., *B.* 52, 1007, 1012. — Läßt sich mit Hilfe von d- und l-Weinsäure in die opt.-akt. Komponenten (S. 268) spalten (H., *El.*, *B.* 51, 743). Beim Erhitzen des Hydrobromids mit Formaldehyd-Lösung und verd. Ameisensäure im Rohr auf 135–143° erhält man N-Methyl-pelletierin (s. u.) (H., *B.* 50, 376). Gibt mit Benzaldehyd in Eisessig-Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur Benzalpelletierin (s. u.) (H., *B.* 50, 378). Das Hydrobromid gibt bei der Umsetzung mit Acetylchlorid und überschüssiger Natronlauge N-Acetyl-pelletierin, beim Kochen mit Acetanhydrid Diacetyl-pelletierin (s. u.) (H., *B.* 50, 371, 373, 377). — Giftwirkung: LOUVE, *C.* 1916 II, 1030. — Salze: H., *B.* 50, 372. — $C_8H_{15}ON + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 143–144°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_8H_{15}ON + HBr$. Krystalle (aus Aceton). F: 140°. — Pikrat $C_8H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 150° bis 151°. 3,4 g lösen sich in 40 cm³ warmem Alkohol; schwer löslich in Äther.

Verbindung $C_{15}H_{25}O_3N$, „Diacetyl-pelletierin“ [vielleicht $CH_3 \cdot CO \cdot NC_8H_{15} \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$]. *B.* Aus Pelletierin-hydrobromid und siedendem Acetanhydrid (HESS, *B.* 50, 371, 377). — Gelbes Öl. Kp_{14} : 145–155°. Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — Spaltet beim Aufbewahren Essigsäure ab. Entfärbt Brom-Lösung.

Verbindung $C_{15}H_{25}ON$, „Benzalpelletierin“ [vielleicht $HNC_8H_{15} \cdot CH_2 \cdot CH : C(CHO) : CH \cdot C_6H_5$]. *B.* Bei der Einw. von Benzaldehyd auf Pelletierin in Eisessig-Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (H., *B.* 50, 378). — $C_{15}H_{25}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 187°. — $2C_{15}H_{25}ON + HCl + HBr + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). F: 198°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. 1,6 g lösen sich in 15 cm³ heißem 98%igem Alkohol.

Pelletierin-oxim $C_8H_{15}ON_2 = HNC_8H_{15} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot OH (?)$. *B.* Aus Pelletierin-hydrobromid und Hydroxylaminhydrochlorid in wäbr. Natronlauge (HESS, EICHEL, *B.* 50, 1194). — Schmilzt, aus Petroläther umkrystallisiert, bei 96–97°, aus trockenem Äther umkrystallisiert, bei 80°. Kp_{21} : 173°. — Gibt bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid in heißem Phenetol das Nitril der β -[α -Piperidyl]-propionsäure und ein öliges Produkt. — Pikrat $C_8H_{15}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 179–180°.

Pelletierin-hydrason $C_8H_{17}N_3 = HNC_8H_{15} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH_2 (?)$. *B.* Aus Pelletierin und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (H., *El.*, *B.* 50, 1196). — Kp_{20} : 150°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, ziemlich schwer in Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Natrium-äthylat-Lösung im Rohr auf 160–170° dl-Coniin.

Pelletierin-semicarbazon $C_9H_{18}ON_4 = HNC_8H_{15} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 (?)$. *B.* Aus Pelletierin-hydrochlorid oder -hydrobromid, Semicarbazid-hydrochlorid und Kalium-acetat in Wasser (HESS, *B.* 50, 377, 378). — $C_9H_{18}ON_4 + HCl$. Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 188° (Zers.). — $2C_9H_{18}ON_4 + HCl + HBr + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 188° (Zers.).

N-Methyl-pelletierin $C_9H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C-N(CH_3)-CH-CH_2-CH_2-CHO \end{array} (?)$. *B.* Durch Erhitzen von Pelletierin-hydrobromid mit Formaldehyd und wäbr. Ameisensäure auf 135–143° in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr (H., *B.* 50, 376). — Narkotisch riechendes Öl. Kp_{14} : 98–102°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Färbt sich an der Luft rasch braun. — $C_9H_{17}ON + HBr$. Nadeln (aus Benzol oder Aceton). F: 152°. Schwer löslich in kaltem Benzol und Aceton.

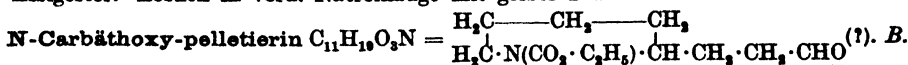
Semicarbazon $C_{10}H_{20}ON_4 = CH_3 \cdot NC_8H_{15} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 (?)$. — $C_{10}H_{20}ON_4 + HCl$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 168–169° (Zers.) (H., *B.* 50, 377).

N-Acetyl-pelletierin $C_{10}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C-N(CO \cdot CH_3)-CH-CH_2-CH_2-CHO \end{array} (?)$. *B.* Aus Pelletierin und Acetylchlorid in 33%iger Natronlauge (H., *B.* 50, 373). — Öl. Kp_{18} : 173–174°. Sehr leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Leicht löslich in verdünnten, sehr leicht in konzentrierten Mineralsäuren. — $C_{10}H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 95–96°.

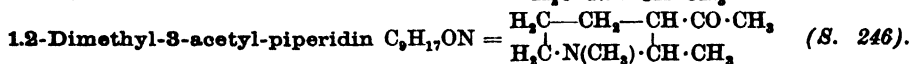
N-Benzoyl-pelletierin $C_{15}H_{21}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C-N(CO \cdot C_6H_5)-CH-CH_2-CH_2-CHO \end{array} (?)$. *B.* Aus Pelletierin-hydrobromid und Benzoylchlorid in 33%iger Natronlauge (H., *B.* 50, 374). — Prismen und Platten (aus Äther). F: 75°. Sehr leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Wasser und Petroläther. Löslich in konzentrierter, unlöslich in 20%iger Salzsäure. — Liefert bei

Behandlung mit Isoamylnitrit in Eisessig-Chlorwasserstoff oder in Natriumäthylat-Lösung die Verbindung $C_{15}H_{19}O_2N_2$ (s. u.). — Chloraurat. F: 139° (Zers.).

Verbindung $C_{15}H_{19}O_2N_2$, „Isonitrosobenzoylpelletierin“ [vielleicht $C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CHO$]. B. Aus N-Benzoyl-pelletierin und Isoamylnitrit in Eisessig-Chlorwasserstoff oder in Natriumäthylat-Lösung (H., B. 50, 375). — Tafeln (aus Alkohol). F: 192—193° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leichter in Chloroform und Essigester. Löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe.



Aus Pelletierin und Chlorameisensäureäthylester in kalter Natronlauge (HESS, EICHEL, B. 50, 1394). — Gelbliches Öl. Kp_{760} : 173—174°. Schwer löslich in Wasser. — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Bildung von Pelletierin verseift.



B. {Aus 1,2-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin . . . (LADENBURG, A. 304, 79); LIPP, WIDNMANN, A. 409, 103}. — Kp_{760} : 206—211°. — Färbt sich an der Luft ziemlich rasch gelblichbraun.

Oxim $C_8H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot NC_6H_5(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot OH$. Prismen (aus Wasser). F: 129° bis 131° (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 105). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, leicht in Äther, ziemlich leicht in Wasser mit alkal. Reaktion, sehr schwer in Petroläther. — $C_8H_{11}ON_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 191—193° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol.

Semicarbazon $C_{10}H_{20}ON_4 = CH_3 \cdot NC_6H_5(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Tafeln (aus Äther). F: 168—170° (Zers.) (L., W., A. 409, 106). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther.



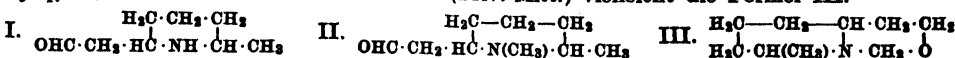
(S. 246). B. {Aus 1-Äthyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin . . . (LADENBURG, A. 304, 63); LIPP, WIDNMANN, A. 409, 125}. — $C_{10}H_{15}ON + HCl + 6HgCl_2$. Krystallpulver (aus Wasser). Erweicht von 140° an, schmilzt teilweise gegen 200° unter schwacher Zersetzung. — $2C_{10}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 187° unter beginnender Zersetzung. Unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 180—182°.

Oxim $C_{10}H_{20}ON_2 = C_2H_5 \cdot NC_6H_5(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot OH$. Öl. Ziemlich schwer löslich in Äther und kaltem Wasser; leicht löslich in Kalilauge, durch Kohlendioxyd wieder ausfällbar (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 127). — $2C_{10}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. F: 185° (Zers.). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt.

Semicarbazon $C_{11}H_{22}ON_4 = C_2H_5 \cdot NC_6H_5(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen oder Tafeln (aus Äther). F: 184—186° (L., W., A. 409, 128). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser, unlöslich in Petroläther. — $C_{11}H_{22}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch. Zersetzt sich von 150° an.

5. 2-Methyl-6-[β-oxo-äthyl]-piperidin, [6-Methyl-piperidyl-(2)]-acetaldehyd $C_8H_{11}ON$, Formel I.

1,2-Dimethyl-6-[β-oxo-äthyl]-piperidin, [1,6-Dimethyl-piperidyl-(2)]-acetaldehyd $C_9H_{13}ON$, Formel II. Besitzt nach HESS (Priv.-Mitt.) vielleicht die Formel III.



a) α-Form. B. Aus der α-Form des β-[6-Methyl-piperidyl-(2)]-äthylalkohols (S. 193) durch Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure im Rohr auf 137—140° (HESS, MEYER, UEBIG, B. 48, 1897). — Narkotisch riechendes Öl. Kp_{12} : 84—85,5° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Färbt sich beim Aufbewahren gelblich. Reduziert ammoniakalische Silberoxyd-Lösung bei gelindem Erwärmen. Liefert mit Hydroxylamin auf dem Wasserbad die α-Form des β-[6-Methyl-piperidyl-(2)]-äthylalkohols. Gibt mit Phenylhydrazin

und Essigsäure ein in Nadeln krystallisierendes Phenylhydrazon. — Pikrat $C_9H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. Prismen und Tafeln (aus Alkohol). F: 178°.

b) β -Form. B. Aus der β -Form des β -[6-Methyl-piperidyl-(2)]-äthylalkohols (S. 193) durch Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (HESS, MERCK, UBRIG, B. 48, 1899). — Gleicht der α -Form. Kp₁₁: 85—87° (korr.). — Pikrat $C_9H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 135°; die Schmelze wird bei 145—146° klar.

6. 4-Oxo-2.2.6-trimethyl-piperidin, 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4),

„Vinylldiacetonamin“ $C_8H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$ (S. 246). Beim Eintragen von Vinylldiacetonamin in überschüssiges Isoamylnitrit entsteht das Nitrat $C_8H_{15}ON + HNO_3$; beim Behandeln von Vinylldiacetonamin mit 2 Mol Isoamylnitrit in Chlorwasserstoff-Eisessig in der Kälte erhält man 4-Oxo-3.5-dioximino-2.2.6-trimethyl-piperidin und andere Produkte (HARRIES, A. 417, 183, 184). — $C_8H_{15}ON + HNO_3$. Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: 160—161° (H., A. 417, 184). Unlöslich in Benzol, Petroläther und Essigester, löslich in anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — Neutrales Oxalat $2C_8H_{15}ON + C_2H_2O_4$. (F: 184—185° (Zers.) (EVEREST, Soc. 115, 592).

2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-oxim, „Vinylldiacetonamin-oxim“ $C_8H_{15}ON_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$ (S. 247). B. Aus N-Nitroso-vinylldiacetonamin bei Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure (CLARKE, FRANCIS, B. 45, 2064; HARRIES, A. 417, 182) oder mit Zinkstaub und Essigsäure (H., A. 417, 182). — F: 150° (C., F.). — (Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub . . . (H., A. 294, 352, 364; vgl. B. 29, 524)); bei späteren Versuchen entstand bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure nur Vinylldiacetonamin (H., A. 417, 135). Bei der Reduktion mit Natriumamalgaam und wäßrig-alkoholischer Salzsäure erhält man ungefähr gleiche Mengen der α -Form und der β -Form des 4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins (H., A. 417, 136).

2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-semicarbazon, „Vinylldiacetonamin-semicarbazon“ $C_8H_{15}ON_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus Vinylldiacetonamin und Semicarbazid-hydrochlorid in Wasser (HARRIES, A. 417, 170). — Krystalle (aus Benzol). F: 196—197°. — Gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure Vinylldiacetonamin. — Oxalat $C_8H_{15}ON_4 + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 182°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

1.2.2.6-Tetramethyl-piperidon-(4), „N-Methyl-vinylldiacetonamin“ $C_9H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus der α -Form oder besser der β -Form des 4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidins (S. 194) durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (H., A. 417, 166, 767). — Kp₁₄: 96—97°. — $C_9H_{17}ON + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther).

Oxim $C_9H_{19}ON_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. Prismen (aus Petroläther). F: 93° (H., A. 417, 168). — Pikrat $C_9H_{19}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln. F: 216° (Zers.).

1-Acetyl-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4), „N-Acetyl-vinylldiacetonamin“ $C_{10}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus Vinylldiacetonamin und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (H., A. 417, 131). — Prismen (aus Äther). F: 92°. 1 g löst sich in 6 g siedendem Äther.

Oxim $C_{10}H_{19}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. Krystalle (aus Alkohol). F: 130° (H., A. 417, 132). 1 g löst sich in 3,3 g siedendem Alkohol.

1-Carbäthoxy-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4), „N-Carbäthoxy-vinylldiacetonamin“ $C_{11}H_{19}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus Vinylldiacetonamin und Chlor-ameisensäureäthylester bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Äther (H., A. 417, 163). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 34—35°. Kp₁₃: 141—142°. Unlöslich in Alkalien.

Oxim $C_{11}H_{20}O_2N_2 =$
$$\begin{array}{c} H_2C-C(:N\cdot OH)-CH_2 \\ | \\ CH_3\cdot HC\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$$
 Blättchen (aus Ligroin), Nadeln (aus Wasser). F: 136° (H., A. 417, 164). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer Essigsäure α -[1-Carbäthoxy-4-amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] (S. 625).

1-Nitroso-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4), „N-Nitroso-vinyldiacetonamin“

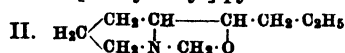
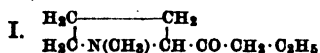
$$C_8H_{14}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_2C-CO-CH_2 \\ | \\ CH_3\cdot HC\cdot N(NO)\cdot \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$$
 (S. 247). B. Aus Vinyldiacetonamin, Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (HARRIES, A. 417, 181). — F: 61° (H.), 59° (EVENS, GIFFORD, GRIF-FITHS, Soc. 107, 1675), 58° (CLARKE, FRANCIS, B. 45, 2064). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwerer in Wasser (H.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Eisessig Vinyldiacetonamin-oxim (C., F.; H.). Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung eines öligen Produkts (H.); Geschwindigkeit der Zersetzung durch Kalilauge und Natronlauge verschiedener Konzentration bei 40° und 50° und Einfluß von Neutralsalzen auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion: FRANCIS, GEAKE, ROCHE, Soc. 107, 1656, 1661, 1666.

Oxim $C_8H_{15}O_2N_2 =$
$$\begin{array}{c} H_2C-C(:N\cdot OH)\cdot CH_2 \\ | \\ CH_3\cdot HC\cdot N(NO)\cdot \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$$
 Krystalle (aus Wasser). F: 195° (HARRIES, A. 417, 182). 1 g löst sich in 35 cm³ heißem Wasser; löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure. — Wird durch konz. Natronlauge zersetzt.

7. 2-[α -Oxy-butyl]-pyrrolidin, 2-Butyryl-pyrrolidin, Propyl- α -pyrrolidyl-keton $C_8H_{15}ON =$
$$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_3C\cdot NH\cdot CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$
 B. Bei der Oxydation von 1-Methyl-2-[α -oxy-butyl]-pyrrolidin mit Chromtrioxyd in Eisessig bei 60–70°, neben Hygrinsäure und Buttersäure (HESS, EICHEL, UIBRIG, B. 50, 358). — Öl von scharfem narkotischem Geruch. Kp_{17} : 84–86°; Kp_{25} : 107–110°. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren. — Verfärbt sich und verharzt beim Aufbewahren. — Pikrat $C_8H_{15}ON + C_6H_5O_2N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 104–105°. — Pikrolonat $C_8H_{15}ON + C_{10}H_8O_5N_4$. F: 128–129°.

Semicarbazon $C_8H_{15}ON_3 = HNC_4H_7\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol), Prismen (aus verd. Alkohol). F: 186° (Zers.) (H., Et., U., B. 50, 359, 360). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in warmem Äther, schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Methyl-2-butyryl-pyrrolidin, Propyl-[N-methyl- α -pyrrolidyl]-keton $C_9H_{17}ON$, Formel I. Ist nach HESS (Priv.-Mitt.) vielleicht als 5-Propyl-3.4-trimethylen-oxazolidin (Formel II) aufzufassen. — B. Beim Erhitzen von 2-[α -Oxy-butyl]-pyrrolidin mit Form-



aldehyd in salzsaurer Lösung im Rohr auf 125–130° (HESS, MERCK, UIBRIG, B. 48, 1902). — Kp_{25} : 83–85°; mit Wasserdampf flüchtig; löslich in kaltem, fast unlöslich in warmem Wasser (H., M., U.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme (H., M., U.). Geht bei der Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumcarbonat in Wasser in 2-[α -Oxy-butyl]-pyrrolidin über (H., M., U.). Liefert mit Methyljodid in Methanol in der Kälte ein krystallinisches und ein sirupöses Jodmethylat (s. u.) (H., EICHEL, U., B. 50, 355).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_2N =$
$$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_3C\cdot N(CH_3)_2(OH)\cdot CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$
 B. Die Jodide entstehen aus 1-Methyl-2-butyryl-pyrrolidin und Methyljodid in Methanol in der Kälte (HESS, EICHEL, UIBRIG, B. 50, 355). — Die Jodide liefern beim Behandeln mit Silberoxyd in Wasser und Destillieren des Reaktionsprodukts Formaldehyd und eine Verbindung $C_9H_{19}ON$ (S. 273). — Krystallinisches Jodid $C_{10}H_{20}ON\cdot I$. Hygrokopisches Krystallpulver (aus Äther + Alkohol). Erweicht bei 83°, schmilzt bei 95°. Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. Liefert beim Behandeln mit Silberchlorid in Wasser und Umsetzen des Filtrats mit Goldchlorid-Lösung das höherschmelzende Chloraurat. — Sirupöses Jodid. Nicht rein erhalten. Sirup (aus Methanol + Alkohol beim Verdunsten). Liefert beim Behandeln mit Silberchlorid in Wasser und Umsetzen des Filtrats mit Goldchlorid-Lösung das niedriger-schmelzende Chloraurat. — Höher-schmelzendes Chloraurat $C_{10}H_{20}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Plättchen (aus Alkohol). F: 93°. 1,6 g lösen sich in 8 cm³ kaltem Alkohol. — Niedriger-schmelzendes Chloraurat $C_{10}H_{20}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Goldbraune Plättchen (aus Alkohol). Sintert bei 78°, schmilzt bei 82°.

Verbindung $C_9H_{15}ON$ [vielleicht $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ oder $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$]. *B.* Aus dem krystallinischen und dem sirupösen 1-Methyl-2-butyryl-pyrrolidin-jodmethylat durch Umsetzung mit Silberoxyd in Wasser und Destillation des Reaktionsprodukts unter gewöhnlichem Druck (Hess, EICHEL, UIBRIG, *B.* 50, 357). — Gelbliches Öl. Kp_{10-11} : 89—91°. In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus stark alkalisch. Entfärbt Kaliumpermanganat und Brom in Wasser.

8. 2- $[\beta$ -Oxo-butyl]-pyrrolidin, α -Pyrrolidylmethyl-äthyl-keton
 $C_9H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5 \end{array}$ *B.* Beim Kochen von N-Carbäthoxy-d-conhydri-
 non (S. 266) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Hess, *B.* 52, 1631). — Öl. Kp_{10} : 95—97°; Kp_{16} : 105—107°. — Die beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehenden Dämpfe färben einen mit konz. Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan karmoisinrot. — Pikrat. Nadeln. *F.*: 155° nach vorherigem Sintern.

Hydrazon $C_8H_{17}N_3 = NC_4H_8 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5) : N \cdot NH_2$. *B.* Aus 2- $[\beta$ -Oxo-butyl]-pyrrolidin und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (H., *B.* 52, 1632). — Nicht rein erhalten. Kp_{18} : 135—150°. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 150—170° 2-Butyl-pyrrolidin.

1-Methyl-2- $[\beta$ -oxo-butyl]-pyrrolidin $C_9H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5 \end{array}$
B. Durch Erhitzen von 2- $[\beta$ -Oxo-butyl]-pyrrolidin mit Formaldehyd-Lösung und Ameisensäure im Rohr auf 120—130° (H., *B.* 52, 1632). — Öl. Kp_{22} : 112—115°. Riecht ähnlich wie Hygrin. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Nadeln. *F.*: 153°. — $2C_9H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. *F.*: 205° (Zers.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5 \end{array}$ — Jodid
 $C_{10}H_{21}ON \cdot I$. *B.* Aus 1-Methyl-2- $[\beta$ -oxo-butyl]-pyrrolidin und Methyljodid in absol. Alkohol (H., *B.* 52, 1632). Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 213—215°.

9. 5-Oxo-2,4-dimethyl-4-äthyl-pyrrolidin, 2,4-Dimethyl-4-äthyl-pyrrolidon-(5) $C_9H_{15}ON = \begin{array}{c} (C_2H_5)(CH_3)C \text{---} CH_2 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$ *B.* Aus ω -Methyl- ω -äthyl- ω -allyl-acetophenon durch Einw. von Natriumamid in siedendem Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* 160, 542). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). *F.*: 82°. Kp_{16} : 134—136°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther.

5. Oxo-Verbindungen $C_9H_{17}ON$.

1. 4-Oxo-2,2-dimethyl-6-äthyl-piperidin, 2,2-Dimethyl-6-äthyl-piperidon-(4), Propiondiacetonamin $C_9H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \\ C_2H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$

1-Nitroso-2,2-dimethyl-6-äthyl-piperidon-(4), N-Nitroso-propiondiacetonamin
 $C_9H_{15}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CO \text{---} CH_2 \\ | \\ C_2H_5 \cdot HC \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$ *B.* Durch Umsetzung von saurem oxalsaurem
 Diacetonamin mit Propionaldehyd in siedendem Alkohol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natriumnitrit in Wasser oder in verd. Säuren (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, *Soc.* 107, 1674, 1675). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 28°. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung.

2. 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidon-(4), Triacetonamin $C_9H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \\ (CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_3 \end{array}$ (*S.* 249). Gibt bei Behand-
 lung mit Isoamylnitrit in Chlorwasserstoff-Eisessig 4-Oxo-3,5-dioximino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin (HARRIES, *A.* 417, 186). Liefert mit Äthylmagnesiumjodid in Äther 4-Oxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-äthyl-piperidin (CLARKE, FRANCIS, *B.* 45, 2062).

Triacetonamin-oxim $C_9H_{15}ON_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \\ | \\ (CH_3)_2C \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_3 \end{array}$ (*S.* 250). *B.* Bei der
 Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure auf N-Nitroso-triacetonamin in Alkohol (CLARKE,

FRANCIS, B. 45, 2064). — F: 153° (C., F.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin (HARRIES, A. 417, 118).

Triacetonamin - semicarbazon $C_{10}H_{20}ON_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2 \underset{|}{C} \text{-----} NH \text{-----} \underset{|}{C} (CH_3)_2 \end{array}$

Krystalle (aus Alkohol). F: 219—220° (HARRIES, A. 417, 171). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

1.2.2.6.6 - Pentamethyl - piperidon - (4), N-Methyl-triacetonamin $C_{10}H_{19}ON = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CO \text{---} CH_2 \\ (CH_3)_2 \underset{|}{C} \cdot N(CH_3) \cdot \underset{|}{C} (CH_3)_2 \end{array}$ (S. 250). B. Zur Bildung aus Triacetonamin und Methyljodid vgl. PETRENKO-KRITSCHENKO, PUTJATA, GANDELMANN, JK. 48, 1860; C. 1923 I, 1590. — Hydrojodid. F: 172° (P.-K., P., G.). Löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. — $2C_{10}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Ziemlich schwer löslich in Wasser (P.-K., P., G.). — $2C_{10}H_{19}ON + 2HSCN + Pt(SCN)_4$. Schmilzt entgegen den Angaben von GUARESCHI (Atti Accad. Torino 29, 685; B. 28 Ref., 160) sehr hoch (P.-K., P., G.).

1 - Nitroso - 2.2.6.6 - tetramethyl - piperidon - (4), N - Nitroso - triacetonamin $C_9H_{15}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CO \text{---} CH_2 \\ (CH_3)_2 \underset{|}{C} \cdot N(NO) \cdot \underset{|}{C} (CH_3)_2 \end{array}$ (S. 251). Gibt bei der Einw. von Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure Triacetonamin-oxim (CLARKE, FRANCIS, B. 45, 2064). Geht durch katalytische Einw. von Hydroxylionen unter Stickstoff-Entwicklung in Phoron über (CLIBBENS, FRANCIS, Soc. 101, 2358); Geschwindigkeit dieser Reaktion in Gegenwart von Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd in Wasser, Alkohol und Wasser-Alkohol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen: CL., F., Soc. 101, 2362, 2365; F., GEAKE, ROCHE, Soc. 107, 1654, 1658, 1660; MCBAIN, BOLAM, Soc. 113, 827; in Gegenwart von Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorid, -bromid, -jodid und -nitrat in Wasser bei 30°: F., G., R., Soc. 107, 1664; in Gegenwart von Natriumacetat und Natriumpalmitat in Wasser mit und ohne Zusatz von Natriumhydroxyd bei 90°: MCB., B.

3. 5-Oxo-2-methyl-4.4-diäthyl-pyrrolidin, 2-Methyl-4.4-diäthyl-pyrrolidon-(5) $C_9H_{17}ON = \begin{array}{c} (C_2H_5)_2C \text{---} CH_2 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus ω -Diäthyl- ω -allyl-acetophenon durch Einw. von Natriumamid in siedendem Benzol (HALLER, BAUER, C. r. 160, 543). — Krystalle. F: 49—50°. Kp_{16} : 144—146°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol.

6. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{19}ON$.

1. β -Methyl- ϵ -isopropyl- ϵ -caprolactam, „Menthonisoxim“ $C_{10}H_{19}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ OC \text{---} NH \text{---} CH \cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$

Inakt. Form, [dl-Menthon]-isoxim. B. Aus [dl-Menthon]-oxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 36) durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure (WALLACH, A. 397, 218). — F: 117° (W., Priv.-Mitt.).

2. 4-Oxo-2.2-dimethyl-6-propyl-piperidin, 2,2-Dimethyl-6-propyl-piperidon-(4), Butyrdiacetonamin $C_{10}H_{19}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH_2 \\ C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH \cdot \underset{|}{C} (CH_3)_2 \end{array}$

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-propyl-piperidon-(4), N-Nitroso-butyrdiacetonamin $C_{10}H_{18}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CO \text{---} CH_2 \\ C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot N(NO) \cdot \underset{|}{C} (CH_3)_2 \end{array}$. B. Durch Umsetzung von saurem oxal-saurem Diacetonamin mit Butyraldehyd in siedendem Alkohol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natriumnitrit in Wasser oder in verd. Säuren (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, Soc. 107, 1674, 1675). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 44° (E., GL., GR.). — Geschwindigkeit der Zersetzung in Gegenwart von Natriumhydroxyd in Wasser bei 40°: FRANCIS, GEAKE, ROCHE, Soc. 107, 1662.

3. 4-Oxo-2.2-dimethyl-6-isopropyl-piperidin, 2,2-Dimethyl-6-isopropyl-piperidon-(4), Isobutyrdiacetonamin $C_{10}H_{19}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2CH \cdot HC \cdot NH \cdot \underset{|}{C} (CH_3)_2 \end{array}$

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-isopropyl-piperidon-(4), N-Nitroso-isobutyrdiacetonamin $C_{10}H_{18}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} H_3C-CO-CH_3 \\ | \\ (CH_3)_2CH \cdot CH \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$$
 (S. 253). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 56° (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, Soc. 107, 1675). — Gibt beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung 2.7-Dimethyl-octadien-(2.5)-on-(4) (E., Gr., Gr.); Geschwindigkeit der Zersetzung in Gegenwart von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd in Wasser bei 40° und 50°: FRANCIS, GEAKE, ROCHE, Soc. 107, 1656, 1658, 1661.

4. 6-Oxo-2.3-dimethyl-4-isopropyl-piperidin, 2.3-Dimethyl-4-isopropyl-piperidon-(6), „β-Thujamenthonisoxim“ $C_{10}H_{18}ON =$

$$\begin{array}{c} H_3C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ OC-NH-CH \cdot CH_3 \end{array}$$
. Die im *Hptw.* (S. 253) unter dieser Formel aufgeführte Verbindung ist als α-Thujamenthonisoxim zu bezeichnen (WALLACH, A. 408, 163). — B. Durch Erwärmen von β-Thujamenthonoxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 39) mit Eisessig-Schwefelsäure (W., A. 408, 171). — Krystalle (aus Wasser). F: 102°. — Liefert bei der Oxydation mit 1%iger Permanganat-Lösung Oxy-β-thujamenthonisoxim (Syst. No. 3239).

7. 4-Oxo-2.2-dimethyl-6-isobutyl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-isobutyl-piperidon-(4), Isovalerdiacetonamin $C_{11}H_{21}ON =$

$$\begin{array}{c} H_3C-CO-CH_3 \\ | \\ (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC-NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$$
 (S. 253). (Bei der Reduktion mit Natriumamalgam ... (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 95622; C. 1898 I, 1048; *Frdl.* 5, 780); HARRIES, A. 417, 126).

Oxim $C_{11}H_{21}ON_2 =$

$$\begin{array}{c} H_3C \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3 \\ | \\ (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC-NH-CH(CH_3)_2 \end{array}$$
 (S. 253). Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Äther). 1 g löst sich in 0,8 g siedendem Alkohol und in 0,4 g siedendem Äther (HARRIES, A. 417, 128). — $C_{11}H_{21}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 238°. — $C_{11}H_{21}ON_2 + 2HCl$. Nadeln. F: 222°.

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-isobutyl-piperidon-(4), N-Nitroso-isovalerdiacetonamin $C_{11}H_{20}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} H_3C-CO-CH_3 \\ | \\ (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$$
. B. Durch Behandlung von Isovalerdiacetonamin-oxalat mit Natriumnitrit in Wasser oder in verd. Säuren (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, Soc. 107, 1674, 1675). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 59° (E., Gr., Gr.). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 50°: FRANCIS, GEAKE, ROCHE, Soc. 107, 1662.

8. 4-Oxo-2.2-dimethyl-6-n-hexyl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-n-hexyl-piperidon-(4), Önanthdiacetonamin $C_{13}H_{25}ON =$

$$\begin{array}{c} H_3C-CO-CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot HC-NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$$

1-Nitroso-2.3-dimethyl-6-n-hexyl-piperidon-(4), N-Nitroso-önanthdiacetonamin $C_{13}H_{24}O_2N_2 =$

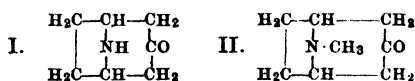
$$\begin{array}{c} H_3C-CO-CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot HC \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$$
. B. Durch Behandlung von Önanthdiacetonamin-oxalat mit Natriumnitrit in Wasser oder in verd. Säuren (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, Soc. 107, 1674, 1675). — Öl.

2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON$.

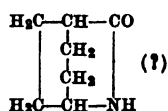
1. Oxo-Verbindungen $C_7H_{11}ON$.

1. 3-Oxo-nortropan, Nortropanon-(3), Nortropinon $C_7H_{11}ON$, Formel I.

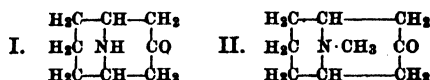
Tropanon-(3), Tropinon $C_8H_{13}ON$, Formel II (S. 258). B. Entsteht in geringer Menge aus Succindialdehyd, Aceton und Methylamin in wäBr. Lösung (ROBINSON, Soc. 111, 766). Beim Erhitzen der sauren Lösung des Reaktionsprodukts aus Succindialdehyd, Methylamin und aceton-α,α'-dicarbonsaurem Calcium bzw. Aceton-α,α'-dicarbonsäurediäthylester (R.). — Liefert beim Kochen mit Piperonal in wäBrig-alkoholischer Kalilauge 2.4-Dipiperonyliden-tropinon (Nachweis kleinster Mengen Tropinon) (R., Soc. 111, 765).



2. **Lactam der 4-Amino-hexahydrobenzoesäure (?)** $C_7H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei raschem Erhitzen von 4-Amino-hexahydrobenzoesäure (HOUBEN, PFAU, B. 49, 2297). — Nadeln (aus Ligroin). Schmeckt bitter. F: 191—192°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther und kaltem Ligroin.



2. **3-Oxo-granatin, Granatonin** $C_9H_{15}ON$, Formel I.



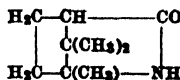
N-Methyl-granatonin, Pseudopelletierin $C_9H_{15}ON$, Formel II (S. 261). Zur Darstellung aus der Rinde des Granatapfelbaums vgl. HESS, EICHEL, B. 50, 380, 1391, 1395; H., B. 52, 1012. — Krystalle (aus Petroläther). F: 53—54° (H., E., B. 50, 381). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bei 0° N-Methyl-granatonin (WERNER, Am. Soc. 40, 671). — Physiologisches Verhalten: LOUP, C. 1916 II, 1030. — Hydrochlorid. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, M. 31, 419. — Sulfat. Brechungsindices der Krystalle: B. — Pikrat $C_9H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 252—253° (Zers.) (H., B. 52, 1011).

3. **Oxo-Verbindungen** $C_9H_{15}ON$.

1. **3.3'-Imino-1-methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(2), Anhydro-campherphoronhydroxylamin** $C_9H_{15}ON = (CH_3)_2C(CH_2CH_3)CH(NH)COCH_2CH_3$. B. Aus

Campherphoronhydroxylamin beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Äther (FRANCESCONI, SANNA, G. 45 I, 40). — Coniinähnlich riechendes Öl. n_D : 1,468. Leichter löslich in kaltem als in heißem Wasser. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Reduziert FEHLINGSche Lösung erst in der Hitze. Liefert bei der Einw. von Wasser Campherphoronoxim (F., S.; S., G. 59 [1929], 232).

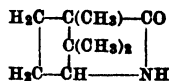
2. **Lactam der 5-Amino-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Lactam der Aminodihydro- α -campholytsäure** $C_9H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.



Aktive Form (S. 264). B. Aus Aminodihydro- α -campholytsäure (aus rechtsdrehender β -Campheramidsäure) bei der trocknen Destillation oder beim Erwärmen mit Acetanhydrid (NOYES, POTTER, Am. Soc. 34, 1072; 37, 201) oder aus ihrem Hydrochlorid beim Behandeln mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (N., P., Am. Soc. 37, 201). Aus Isoaminodihydro- α -campholytsäure beim Erhitzen auf 250—300° (NOYES, KNIGHT, Am. Soc. 32, 1672) oder aus ihrem Hydrochlorid beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (NOYES, NICKELL, Am. Soc. 36, 125). — F: 191° (N., N.). $[\alpha]_D$: +74,2° (Alkohol; c = 10) (N., N.).

N-Nitrosoderivat $C_9H_{14}O_2N_2 = C_9H_{14}ON \cdot NO$. B. Aus dem aktiven Lactam bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure (NOYES, KNIGHT, Am. Soc. 32, 1672; N., POTTER, Am. Soc. 34, 1072). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 188—189° (bei schnellem Erhitzen) (N., P., Am. Soc. 34, 1072). $[\alpha]_D^{25}$: —83,3° (Alkohol; c = 2,5) (N., P., Am. Soc. 37, 201). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (N., KN.). Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge d-trans-Oxydihydro- α -campholytsäure, linksdrehende α -Campholytsäure, d-Campholytolacton und Isolauren (?) (N., P., Am. Soc. 34, 1073).

3. **Lactam der 3-Amino-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Lactam der Aminolauronsäure** $C_9H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.



Aktives Lactam (S. 264). B. Aus dem N-Acetylderivat (s. u.) durch Behandeln mit Natronlauge (NOYES, POTTER, Am. Soc. 37, 196). — $[\alpha]_D^{25}$: —60,6° (Wasser; c = 0,5). — Wird beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure zur Aminosäure aufgespalten.

N-Methylderivat $C_{10}H_{17}ON = C_9H_{14}ON \cdot CH_3$. B. Aus dem Bariumsalz des N-Carboxymethylderivats (S. 277) durch Erhitzen mit Bariumhydroxyd im Stickstoffstrom auf 300° (WEIR, Soc. 99, 1274). — Wachsartige Masse.

N-Acetylderivat $C_{11}H_{19}O_2N = C_9H_{14}ON \cdot CO \cdot CH_3$. B. Durch Kochen des Hydrochlorids der Aminolauronsäure (aus rechtsdrehender α -Campheramidsäure) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (NOYES, POTTER, Am. Soc. 37, 196). — Öl. Kp: 260—262°. $[\alpha]_D$: +72,7° (Alkohol; c = 11).

N-Benzoylderivat $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5ON \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus N-Benzoyl-aminolauronsäure beim Behandeln mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid (WEIR, Soc. 99, 1276). — Krystalle (aus Ligroin). F: 71—72°. Kp_{15} : 250°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, schwer in Wasser und Petroläther. $[\alpha]_D^{25}$: —69,1° (Alkohol; c = 1,5).

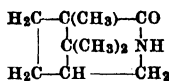
N-Carboxymethyl-derivat $C_{11}H_{17}O_3N = C_6H_5ON \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Durch Schmelzen von N-Carboxymethyl-aminolauronsäure (WEIR, Soc. 99, 1274). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 142—143°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther und Ligroin. $[\alpha]_D^{25}$: —22,2° (Wasser; c = 1,5), —11,6° (Alkohol; c = 1,5).

N-Nitrosoderivat $C_9H_{14}O_2N_2 = C_6H_5ON \cdot NO$ (S. 264). $[\alpha]_D^{25}$: +153° (Alkohol; c = 2,5) (NOYES, POTTER, Am. Soc. 37, 197).

4. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{17}ON$.

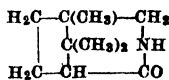
1. **4.8-Imino-p-menthanon-(3), α -Anhydropulegonhydroxylamin**
 $C_{10}H_{17}ON = CH_2 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_3 & CH_3 \\ CH_2 & CO \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \\ NH \end{smallmatrix} >$ (S. 265). B. In geringer Menge bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Pulegonhydroxylamin in Äther (FRANCESCONI, SANNA, G. 45 I, 37).

2. **Lactam der 1.2.2-Trimethyl-3-aminomethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Lactam der „ α -Aminocampholsäure“, α -Camphidon** $C_{10}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel (S. 266). B. Aus dem Hydrochlorid der „ α -Aminocampholsäure“ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 528) durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (NOYES, POTTER, Am. Soc. 37, 199). — $[\alpha]_D^{25}$: —33,9° (Alkohol; c = 5).



N-Nitroso- α -camphidon $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_6H_{14} < \begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot NO$ (S. 266). F: 125—126°; $[\alpha]_D^{25}$: —59,0° (Alkohol; c = 2,5) (NOYES, POTTER, Am. Soc. 37, 200).

3. **Lactam der 1.2.2-Trimethyl-1-aminomethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), Lactam der „ β -Aminocampholsäure“, β -Camphidon** $C_{10}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel (S. 266). B. Aus dem Hydrochlorid der „ β -Aminocampholsäure“ (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 529) durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (NOYES, POTTER, Am. Soc. 37, 202). — F: 234—235°. $[\alpha]_D^{25}$: +63,2° (Alkohol; c = 5).



N-Nitroso- β -camphidon $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_6H_{14} < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot NO$ (S. 267). F: 164—165°. $[\alpha]_D^{25}$: +103° (Alkohol; c = 2,5) (NOYES, POTTER, Am. Soc. 37, 203).

5. **Lactam der ε -Amino- ε -cyclohexyl-n-capronsäure** $C_{13}H_{21}ON = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot HC < \begin{smallmatrix} NH-CO-CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} >$. B. Aus dem Oxim des 1-Cyclohexyl-cyclohexanons-(2) durch kurzes Erwärmen mit starker Schwefelsäure (WALLACH, OST, A. 389, 170). — Krystalle (aus Methanol). F: 145—146°. Löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Rohr auf 130—140° ε -Amino- ε -cyclohexyl-n-capronsäure.

3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$.

1. **3-Oxo-pyrrolenin** $C_4H_5ON = \begin{array}{c} HC-CO \\ | \quad | \\ HC \cdot N : CH \end{array}$

3-Oximino-pyrrolenin (3-Nitroso-pyrrol) $C_4H_5ON_2 = \begin{array}{c} HC-C:N-OH \\ | \quad | \\ HC \cdot N : CH \end{array}$ (S. 268).

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wäsr. Lösung des Natriumsalzes erhält man „Nitroso-pyrrolschwarz“ (schwarzes Pulver; fast unlöslich in sämtlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien; verbrennt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Entwicklung roter Dämpfe; wird in alkal. Lösung durch Permanganat oxydiert) (ANGELI, CUSMANO, R. A. L. [5] 26 I, 275; G. 47 I, 209; vgl. C., R. A. L. [5] 26 II, 129; G. 47 II, 179).

2. Oxo-Verbindungen C_5H_5ON .

1. 2-Oxo-1,2-dihydro-pyridin, Pyridon-(2), α -Pyridon $C_5H_5ON = HC:CH \cdot \overset{\text{CH}}{\underset{\text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}}{\text{CH}}}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-pyridin, S. 202.

N-Methyl- α -pyridon $C_6H_7ON = CH_3 \cdot NC_5H_4 \cdot O$ (S. 268). B. Zur Bildung aus den Salzen des N-Methyl-pyridiniumhydroxyds durch Oxydation mit Kaliumferriocyanid in alkal. Lösung vgl. DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] 84, 433; FARGHER, FURNESS, *Soc.* 107, 690. N-Methyl- α -pyridon entsteht in sehr guter Ausbeute bei der elektrolytischen Oxydation von N-Methyl-pyridinium-methylsulfat in alkal. Lösung mit Eisen-Elektroden in Gegenwart von etwas Kaliumferriocyanid (O. FISCHER, NEUNDLINGER, *B.* 46, 2545; NEU., CHUR, *J. pr.* [2] 89, 466; F., CH., *J. pr.* [2] 93, 363). — Riecht aromatisch, schmeckt bitter brennend (F., CH.). Nadeln. F: 7°; Kp₇₆₀: 250°; Kp₁₀: 121° (F., CH.; N., CH.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (F., CH.; N., CH.). — Färbt sich bei längerem Aufbewahren am Licht schwach grünlichgelb bis bräunlich (F., CH.). Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an (F., CH.; N., CH.). Gibt bei Behandlung mit Chlor 1-Methyl-3,5-dichlor-pyridon-(2) (F., CH.). Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid je nach den Reaktionsbedingungen 2-Chlor-pyridin oder neben diesem 2,5-Dichlor-pyridin (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] 93, 390). Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig 1-Methyl-3,5-dibrom-pyridon-(2) (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] 84, 440; N., CH.) und eine unbeständige bromhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 142° (N., CH.). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure entsteht 1-Methyl-5-nitro-pyridon-(2) (F., CH.; vgl. TSCHITSCHIBABIN, KONOWALOWA, *B.* 58 [1925], 1713), beim Eindampfen mit 62%iger Salpetersäure 1-Methyl-3,5-dinitro-pyridon-(2) (F., CH.). — Gibt mit wäbr. Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung, die nach dem Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd über Grün in Blau übergeht; bei längerem Aufbewahren färbt sich die Lösung rotviolett (SPÄTH, *M.* 40, 26). — $C_6H_7ON + HCl$. Nadeln. F: 166° (N., CH.; F., CH.). Färbt sich am Licht rötlich. — $C_6H_7ON + HBr$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 174° (N., CH.; F., CH.). — Chloroplatinat. Orangegelbe Nadeln. F: 141° (N., CH.; F., CH.). — Verbindung mit 4-Nitro-phenol $2C_6H_7ON + C_6H_5O_3N$. Krystalle. F: 62° (F., CH.). — Pikrat $C_6H_7ON + C_6H_5O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (N., CH.; F., N.; F., CH.). — Styphnat $C_6H_7ON + C_6H_5O_5N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (N., CH.; F., CH.). — Verbindung mit Hydrochinon $2C_6H_7ON + C_6H_6O_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 118° (N., CH.; F., CH.). — Pikrolonat $C_6H_7ON + C_{10}H_8O_5N_4$. Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (N., CH.; F., CH.).

N-Methyl- α -pyridon-anil $C_{11}H_{11}N_2 = CH_3 \cdot NC_5H_4 \cdot N \cdot C_6H_5$ (S. 269). B. Aus dem Hydrojodid beim Behandeln mit Natronlauge (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] 93, 394). — Gelbe Krystalle. Sintert bei 80°, F: 87°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Hydrojodid $C_{11}H_{11}N_2 + HI$ bzw. 2-Anilino-pyridin-jodmethylat $(I)(CH_3)NC_5H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von 2-Anilino-pyridin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (Str., D.). Leicht löslich in Wasser.

N-Methyl- α -pyridon-[2-oxy-anil] $C_{11}H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot NC_5H_4 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Eine Verbindung, der diese Konstitution zukommt, wird von DIEPOLDER, DEVERLEIN, *J. pr.* [2] 106 [1923], 48 beschrieben; die von STEINHÄUSER, DIEP., *J. pr.* [2] 93, 397 als N-Methyl- α -pyridon-[2-oxy-anil] aufgefaßte Verbindung muß daher eine andere Konstitution besitzen (DIEP., DEU.).

N-Propyl- α -pyridon $C_8H_{11}ON = C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_4 \cdot O$. B. Durch Oxydation von Pyridin-brompropylat mit Kaliumferriocyanid in Gegenwart von Natronlauge (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] 84, 437). — Hellgelbes Öl von widrigem pilzartigem Geruch. Kp₇₆₀: 263—264° (korr.). Mischbar mit allen Lösungsmitteln.

N-Isobutyl- α -pyridon $C_8H_{11}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_4 \cdot O$. B. Durch Oxydation von Pyridin-jodisobutylat mit Kaliumferriocyanid in Gegenwart von Natronlauge (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] 84, 437). — Hellgelbes Öl. Kp₇₆₀: 264—265°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

N-Isoamyl- α -pyridon $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_4 \cdot O$. B. Durch Oxydation von Pyridin-jodisoamylat mit Kaliumferriocyanid in Gegenwart von Natronlauge (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] 84, 438). — Nach Petersilie riechendes Öl. Kp₇₆₀: 283—284°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

1-Methyl-3,5-dichlor-pyridon-(2) $C_6H_5ONCl_2 = \begin{matrix} ClC=CH-CCl \\ | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot \overset{\text{CH}}{\text{CH}} \end{matrix}$ B. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von N-Methyl- α -pyridon (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] 93, 371). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 141°. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid im Rohr auf 180° 2,3,5-Trichlor-pyridin.

1-Methyl-3.5-dibrom-pyridon-(2) $C_6H_5ONBr_2 = \begin{array}{c} BrC=CH-CBr \\ | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{CH} \end{array}$. B. Aus 3-Brom-

pyridin-jodmethylat durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung und Bromierung des Reaktionsprodukts in essigsaurer Lösung (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 439). Aus 3.5-Dibrom-pyridin durch Behandeln mit Dimethylsulfat und nachfolgende Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (D., K.). Aus N-Methyl- α -pyridon durch Einw. von Brom in Eisessig (D., K.; NEUNDLINGER, CHUR, *J. pr.* [2] **89**, 474). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180° (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 371), 176° (D., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser (D., K.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid und Phosphortribromid im Rohr auf 150° 2.3.5-Tribrom-pyridin (F., CH.).

1-Methyl-5-nitro-pyridon-(2) $C_6H_5O_3N_2 = \begin{array}{c} HC=CH-C \cdot NO_2 \\ | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{CH} \end{array}$. Zur Konstitution vgl.

TSCHITSCHIBABIN, KONOWALOWA, *B.* **58** [1925], 1713. — B. Aus N-Methyl- α -pyridon durch Einw. von Salpeterschwefelsäure (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 369). — Krystalle (aus Alkohol + Äther oder Benzol + Äther). F: 172° (F., CH.). — Die Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Zinkstaub erst rotviolett, dann grün; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser geht die Farbe in Blau über.

1-Methyl-3.5-dinitro-pyridon-(2) $C_6H_5O_5N_3 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C=CH-C \cdot NO_2 \\ | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{CH} \end{array}$. B. Aus

N-Methyl- α -pyridon beim Eintragen in überschüssige 62%ige Salpetersäure (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] **93**, 370). — Fast farblose Nadeln oder Blättchen (aus Chloroform, Eisessig oder Benzol). F: 178°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, leichter in Benzol, Eisessig und Chloroform. Löslich in Alkali, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak mit braunroter bis roter Farbe; zersetzt sich allmählich in alkal. Lösung.

2. 4-Oxo-1.4-dihydro-pyridin, Pyridon-(4), γ -Pyridon $C_6H_5ON = \begin{array}{c} HC \cdot CO \cdot CH \\ | \\ HC \cdot NH \cdot \overset{||}{CH} \end{array}$ ist desmotrop mit 4-Oxy-pyridin, S. 203.

N-Methyl- γ -pyridon $C_6H_5ON = CH_3 \cdot NC_5H_4 : O$ (S. 269). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Methyl-4-oxy-piperidin (EMMERT, D. R. P. 292871; *C.* **1916** II, 116; *Frdl.* **13**, 863).

3. 2-Formyl-pyrrol, Pyrrol-aldehyd-(2), α -Pyrrolaldehyd $C_4H_5ON = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \\ HC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CHO \end{array}$ (S. 270). B. Bei der Einw. von Äthylformiat, Propylformiat oder Isoamyl-

formiat auf Pyrrolmagnesiumhalogenid in Äther (TSCHELINZEW, TERENTJEW, *Ж.* **46**, 1407; *B.* **47**, 2653). Bei der Einw. von Isoamylformiat auf Pyrrolmagnesiumjodid oder auf Pyrrol bei Gegenwart von Natrium in Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 66, 68). — F: 46—47° (A.). Kp: 217—219° (TSCH., T.). — Kondensiert sich mit Aceton in verd. Kalilauge zu 2-[β -Acetyl-vinyl]-pyrrol; reagiert analog mit anderen Ketonen vom Typus $CH_3 \cdot CO \cdot R$ (LUBRZYNSKA, *Ж.* **49**, 241; *Soc.* **109**, 1119). Liefert mit Phenylhydroxylamin in siedendem Alkohol α -Pyrrol-aldoxim-N-phenyläther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 198; AL., PASSERINI, *G.* **51** I, 282). — NaC_4H_4ON . Krystalle (ANGELI, AL., *R. A. L.* [5] **23** II, 99; AL., *R. A. L.* [5] **24** II, 197; AL., P.).

α -Pyrrolaldehyd-N-phenyläther $C_{11}H_{11}ON_2 = HNC_4H_3 \cdot CH : N : (O) \cdot C_6H_5$. B. Aus α -Pyrrolaldehyd beim Kochen mit Phenylhydroxylamin in Alkohol (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 198; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 282). — Schuppen (aus Benzol). F: 120°. Zersetzt sich am Sonnenlicht.

α -Pyrrolaldehyd-semicarbazon $C_6H_8ON_4 = HNC_4H_3 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Wasser). F: 183,5° (TSCHELINZEW, TERENTJEW, *Ж.* **46**, 1407; *B.* **47**, 2653).

α -Pyrrolaldazin $C_{10}H_{10}N_4 = HNC_4H_3 \cdot CH : N : N : CH \cdot C_6H_5NH$. B. Aus α -Pyrrolaldehyd und Hydrazin (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **23** II, 67; PASCAL, *Bl.* [4] **15**, 452). — Gelbe Nadeln (aus Benzol); schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 170° (schwache Zers.) (A.). Fahlrote Blättchen (aus Alkohol); schmilzt bei raschem Erhitzen bei 162° (Zers.) (P.). Löslich in Wasser (P.; vgl. A.).

N-Methyl- α -pyrrolaldehyd $C_6H_7ON = CH_3 \cdot NC_4H_3 \cdot CHO$. B. Beim Schütteln von α -Pyrrolaldehyd mit Dimethylsulfat und Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **46**, 2509). Durch Erhitzen der Natriumverbindung des α -Pyrrolaldehyds mit Methyljodid auf 100° (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **24** II, 198; A., PASSERINI, *G.* **51** I, 283). — Öl. Kp_{25} : 87—90° (A., P.). —

Liefert bei der Oxydation mit Silberoxyd in wäbr. Lösung oder mit Permanganat N-Methylpyrrol- α -carbonsäure (F.).

N-Methyl- α -pyrrolaldehyd-phenylhydrazon $C_{12}H_{13}N_3 = CH_3 \cdot NC_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol oder verd. Methanol). F: 123° (unkorr.) (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 II, 198; A., PASSERINI, *G.* 51 I, 284), 127—128° (korr.) (E. FISCHER, *B.* 46, 2509). Leicht löslich in Äther und warmem Alkohol, schwerer in Benzol, schwer in Wasser (F.).

N-Methyl- α -pyrrolaldehyd-azin $C_{12}H_{14}N_4 = CH_3 \cdot NC_6H_5 \cdot CH : N : N : CH \cdot C_6H_5 \cdot NH_2$. Strohgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 120° (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 II, 198; A., PASSERINI, *G.* 51 I, 283). Ziemlich leicht löslich in Äther, schwer in Wasser. — Löslich in Schwefelsäure mit goldgelber Farbe.

N-[3-Nitro-phenyl]- α -pyrrolaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{17}H_{12}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NC_6H_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (S. 271). — $C_{17}H_{12}O_4N_4 + HClO_4 + C_2H_5O$. Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (Zers.) (KÖNIG, *J. pr.* [2] 88, 223). Löslich in Alkohol mit roter Farbe.

3. Oxo-Verbindungen C_6H_7ON .

1. **2-Acetyl-pyrrol, Methyl- α -pyrryl-keton** $C_6H_7ON = \begin{array}{c} HC \text{---} CH \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 271). B. Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Pyrrol in Äther (HESS, *B.* 48, 1973) oder auf Pyrrolmagnesiumjodid in Äther (ODDO, *G.* 40 II, 356; *B.* 43, 1014). Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Äthylacetat in Äther (TSCHELINZEW, TERENTJEW, *Ж.* 46, 1400; *B.* 47, 2648). Aus Pyrrolmagnesiumjodid und Acetanhydrid in Äther (ODDO, DAINOTTI, *G.* 42 I, 729). Durch Kochen von Di- α -pyrrol-methan mit 40%iger Kalilauge (O., D., *G.* 42 I, 723). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol Methyl- α -pyrrolidyl-carbinol (HESS, *B.* 46, 3123; BAYER & Co., D. R. P. 282456; *C.* 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 799).

Methyl- α -pyrryl-keton-semicarbazon $C_7H_{10}ON_4 = HNC_4H_3 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 190° (TSCHELINZEW, TERENTJEW, *Ж.* 46, 1401; *B.* 47, 2649).

Methyl- α -pyrryl-ketazin $C_{12}H_{14}N_4 = HNC_4H_3C(CH_3) : N : N : C(CH_3) \cdot C_4H_3NH$. B. Durch Kochen von 2-Acetyl-pyrrol mit Hydrazinhydrat (KNORR, HESS, *B.* 45, 2633). — Prismatische Säulen (aus Alkohol). F: 213° (korr.). Schwer löslich in Äther, Benzol und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol und in Aceton. Löslich in Essigsäure und verd. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 200—210° 2-Methyl-pyrrol.

1. **Methyl-2-acetyl-pyrrol, Methyl-[N-methyl- α -pyrryl]-keton** $C_7H_9ON = \begin{array}{c} HC \text{---} CH \\ | \quad | \\ HC \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{C} \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 272). B. Aus N-Methyl-pyrrol und Acetylchlorid in Äther (ODDO, *G.* 44 I, 711; *B.* 47, 2431; vgl. HESS, WISSING, *B.* 47, 1422; H., *B.* 48, 1969). Durch Erhitzen der Natriumverbindung des 2-Acetyl-pyrrols mit Methyljodid im Rohr auf 100° (TRONOW, *Ж.* 49, 275; *C.* 1923 III, 775). — Kp_{752} : 200—202° (O.); Kp_{735} : 199—201° (T.); Kp_{15} : 75—76° (korr.) (H., W.). D_4^{20} : 1,0445; n_D^{20} : 1,5403 (T.).

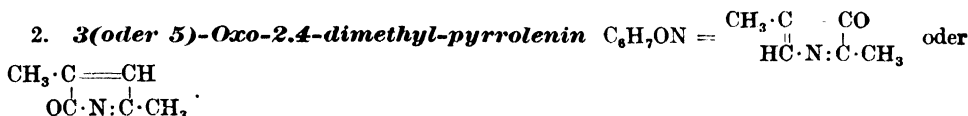
Methyl-[N-methyl- α -pyrryl]-keton-semicarbazon $C_8H_{13}ON_4 = CH_3 \cdot NC_4H_3 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 214—215° (TRONOW, *Ж.* 49, 276; *C.* 1923 III, 775).

2. **Chloracetyl-pyrrol, Chlormethyl- α -pyrryl-keton** $C_6H_8ONCl = \begin{array}{c} HC \text{---} CH \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CO \cdot CH_2Cl \end{array}$ B. Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Chloracetylchlorid in Äther (ODDO, MOSCHINI, *G.* 42 II, 260). — Nadeln (aus Ligroin). F: 115°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Wasser, schwer löslich in Petroläther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkalilauge. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in soda-alkalischer Lösung α -Pyrrylglyoxylsäure. Gibt beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 90—95° 2-Aminoacetyl-pyrrol. — Greift die Epidermis und die Schleimhäute an. — AgC_6H_8ONCl . Schmutzig weißes Pulver. Löslich in überschüssigem Ammoniak.

2. **Bromacetyl-pyrrol, Brommethyl- α -pyrryl-keton** $C_6H_8ONBr = \begin{array}{c} HC \text{---} CH \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CO \cdot CH_2Br \end{array}$ B. Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Bromessigsäurechlorid in Äther (ODDO, MOSCHINI, *G.* 42 II, 265). — Nadeln (aus Ligroin). F: 96°. Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer löslich in Petroläther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Greift die Epidermis und die Schleimhäute an.



B. Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Jodessigsäurechlorid in Äther (ODDO, MOSCHINI, G. 42 II, 266). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 81°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Greift die Epidermis und die Schleimhäute an.

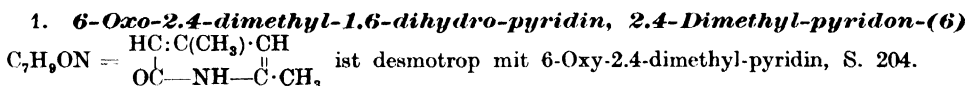


3(oder 5)-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-pyrrolenin bzw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-<4 azo 3(oder 5)>-[2.4-dimethyl-pyrrol] $C_{12}H_{13}O_3N_3S = NC_6H_4(CH_3)_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ bzw. $HNC_6H_4(CH_3)_2 : N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. B. Aus 2.4-Dimethyl-pyrrol in Äther und p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 76, 482). — Gelbbraune Nadeln.

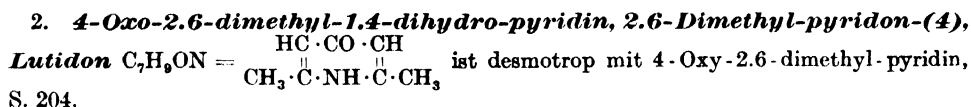


3-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.5-dimethyl-pyrrolenin bzw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-<4 azo 3>-[2.5-dimethyl-pyrrol] $C_{12}H_{13}O_3N_3S = \begin{array}{c} HC \text{ --- } C \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot \overset{||}{C} \cdot N \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3 \end{array}$
 bzw. $\begin{array}{c} HC \text{ --- } C \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol in Äther und p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 76, 482). — Orangefarbene Nadelchen.

4. Oxo-Verbindungen C_7H_9ON .

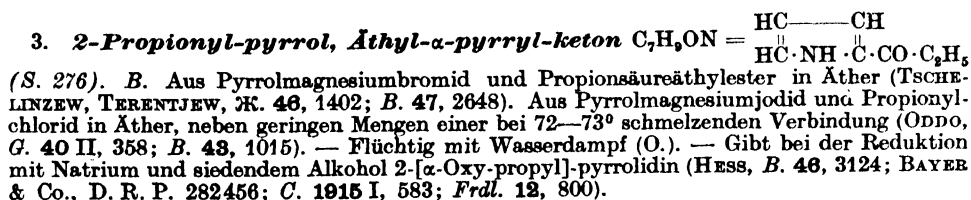


1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6) $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} HC : C(CH_3) \cdot CH \\ | \quad | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 274). B. Aus 1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(3) beim Erhitzen auf 270° (SIMONSEN, NAYAK, Soc. 107, 797).



2.6-Dimethyl-pyridon-(4)-phenylhydrazon, Lutidon-phenylhydrazon $C_{13}H_{15}N_3 = HNC_6H_4(CH_3)_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (S. 275). B. Beim Erwärmen von Lutidon mit Phenylhydrazin-hydrochlorid in essigsaurer Lösung (SCHÖTTLE, Z. 43, 1192; C. 1912 I, 74).

1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4), N-Methyl-lutidon $C_8H_{11}ON = CH_3 \cdot NC_5H_2(CH_3)_2 : O$ (S. 275). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr 4-Oxy-1.2.6-trimethyl-piperidin (EMMERT, D. R. P. 292871; C. 1916 II, 116; Frdl. 13, 863).



Phenylhydrazon $C_9H_{10}N_3 = HNC_6H_5 \cdot C(C_2H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Propionyl-pyrrol mit Phenylhydrazinacetat in verd. Alkohol (ODDO, *G.* 40 II, 359; *B.* 43, 1016). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 111—112° (O.), 105—106° (TSCHELINZEW, TERENTJEW, *Ж.* 46, 1402; *B.* 47, 2649). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Petroläther.

Semicarbazon $C_8H_{12}ON_4 = HNC_4H_9 \cdot C(C_2H_5) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Tafeln (aus Wasser). *F.*: 181° (TSCHELINZEW, TERENTJEW, *Ж.* 46, 1402; *B.* 47, 2650).

1-Methyl-2-propionyl-pyrrol, Äthyl-[N-methyl- α -pyrrol]-keton $C_8H_{11}ON = HC \text{---} CH$. *B.* Aus N-Methyl-pyrrol und Propionylchlorid bei Gegenwart von Äthylmagnesiumbromid (Hess, WISSING, *B.* 47, 1423; vgl. ODDO, *B.* 47, 2431; *G.* 44 I, 711). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{12} : 90—91° (korr.) (H., W.).

4. 5-Oxo-2.3.4-trimethyl-pyrrolenin $C_7H_9ON = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C = C \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot N : C \cdot CH_3 \end{array}$.

5-Phenylhydrazono-2.3.4-trimethyl-pyrrolenin bzw. **5-Benzolazo-2.3.4-trimethyl-pyrrol** $C_{13}H_{16}N_3 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH : N : C : N : C \cdot CH_3 \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_5 \cdot N : N : C \cdot NH : C \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethyl-pyrrol und Benzoldiazoniumchlorid in Äther (PILOTY, HIRSCH, *A.* 395, 67). — Gelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem verd. Alkohol). *F.*: 165—166°.

5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3.4-trimethyl-pyrrolenin bzw. **[Benzol-sulfonsäure-(1)-<4 azo 5>-[2.3.4-trimethyl-pyrrol]** $C_{13}H_{15}O_3N_3S = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C = C \cdot CH_3 \\ | \\ HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH : N : C : N : C \cdot CH_3 \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \\ HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C \cdot NH : C \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 2.3.4-Trimethyl-pyrrol in Äther und p-Diazobenzolsulfonsäure in Salzsäure (H. FISCHER, HAHN, *H.* 84, 258). — Gelbe Nadeln. Die alkoh. Lösung wird an der Luft grün.

5. 4-Oxo-2.3.5-trimethyl-pyrrolenin $C_7H_9ON = \begin{array}{c} OC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C : N : C \cdot CH_3 \end{array}$.

4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3.5-trimethyl-pyrrolenin bzw. **[Benzol-sulfonsäure-(1)-<4 azo 4>-[2.3.5-trimethyl]-pyrrol** $C_{13}H_{15}O_3N_3S = \begin{array}{c} HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH : N : C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C : N : C \cdot CH_3 \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot NH : C \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 2.3.5-Trimethyl-pyrrol in Äther und p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* 45, 470). — Rote Krystalle.

6. 3.5-Dimethyl-2-formyl-pyrrol, 3.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(2) $C_7H_9ON = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot NH : C \cdot CHO \end{array}$. *B.* In geringer Menge aus 2.4-Dimethyl-pyrrol-magnesium-halogenid und Ameisensäureisoamylester in siedendem Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 II, 196; ALESSANDRI, PASSERINI, *G.* 51 I, 277). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 89°. Ziemlich leicht löslich in Äther. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton 3.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(2) (A.).

Oxim $C_7H_{10}ON_2 = HNC_4H_9(CH_3)_2 \cdot CH : N \cdot OH$. Krystalle (aus Benzin). *F.*: 131°; ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol (A., *R. A. L.* [5] 24 II, 196; A., P., *G.* 51 I, 278).

Phenylhydrazon $C_{13}H_{16}N_3 = HNC_6H_5(CH_3)_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Unbeständige gelbliche Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 74° (Zers.) (A., P., *G.* 51 I, 278).

Azin $C_{14}H_{18}N_4 = HNC_4H_9(CH_3)_2 \cdot CH : N : N : HC \cdot C_6H_5(CH_3)_2 \cdot NH$. *B.* Durch Erwärmen von 3.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(2) mit Hydrazin in wäBrig-alkoholischer Lösung (A., P., *G.* 51 I, 278). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 242° (Zers.).

1.3.5-Trimethyl-pyrrol-aldehyd-(2) $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C : N(CH_3) \cdot C \cdot CHO \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen der Natriumverbindung des 3.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyds-(2) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (A., *R. A. L.* [5] 24 II, 197; A., P., *G.* 51 I, 278). — Wurde nicht rein erhalten.

Oxim $C_8H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot NC_4H_9(CH_3)_2 \cdot CH : N \cdot OH$. Prismen (aus Benzin). *F.*: 145° (A., *R. A. L.* [5] 24 II, 197; A., P., *G.* 51 I, 279).

7. 2.5-Dimethyl-3-formyl-pyrrol, 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) $C_7H_9ON = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CHO \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot NH : C \cdot CH_3 \end{array}$ (*S.* 276). *B.* In geringer Menge aus 2.5-Dimethyl-pyrrol-

magnesiumjodid und Ameisensäureäthylester in siedendem Äther (ALESSANDRI, R. A. L. [5] 24 II, 196; A., PASSERINI, G. 51 I, 274) oder beim Erhitzen von 1-Formyl-2.5-dimethylpyrrol auf 200—210° (A., P., G. 51 I, 275). — Gibt beim Anfeuchten mit konz. Salzsäure eine unbeständige, bei 60° schmelzende Masse (PILOTY, KRANNICH, WILL, B. 47, 2536). Gibt beim Erwärmen mit 2.5-Dimethylpyrrol in konz. Salzsäure die Verbindung

$\text{HC} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \end{array} \text{CH} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \end{array} \text{CH}$ (Syst. No. 3484) (P., K., W.). — Zeigt die Fichten-spanreaktion (P., K., W.).

1.2.5 - Trimethyl - pyrrol - aldehyd - (3) $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{NC}_2\text{H}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHO}$. B. Durch Erwärmen der Natriumverbindung des 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyds-(3) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (ALESSANDRI, R. A. L. [5] 24 II, 197; A., PASSERINI, G. 51 I, 276). — Gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 96°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine bräunliche Färbung (A., P.).

5. Oxo-Verbindungen $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$.

1. 2-Butyryl-pyrrol, Propyl- α -pyrryl-keton $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} =$
 $\text{HC} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \end{array} \text{CH}$

B. Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Buttersäureäthylester in Äther (TSCHELINZEW, TERENTJEW, Ж. 46, 1402; B. 47, 2650). Aus Pyrrolmagnesiumjodid und Buttersäurechlorid in Äther (ODDO, G. 40 II, 359; B. 43, 1016). — Krystalle (aus Wasser). F: 48° (TSCH., T.), 48,5° (O.). Kp: 235° (TSCH., T.), 235—237° (O.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther; löslich in Alkalilauge (O.). — Zerfließt beim Aufbewahren an der Luft (TSCH., T.). Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung α -Pyrrylglyoxylsäure (O.). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man Propyl- α -pyrrolidyl-carbinol (HESS, MERCK, UBRIG, B. 48, 1902; H., U., EICHEL, B. 50, 346 Anm. 1). — $\text{AgC}_8\text{H}_{10}\text{ON}$. Weißer Niederschlag; schwärzt sich am Licht (O.).

Phenylhydrazon $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3 = \text{HNC}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 80,5° (TSCHELINZEW, TERENTJEW, Ж. 46, 1403; B. 47, 2650; ODDO, G. 40 II, 361; B. 43, 1017). — Löslich in warmem Benzol, leichter löslich in Alkohol (O.).

Semicarbazon $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ON}_4 = \text{HNC}_4\text{H}_9 \cdot \text{C}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 131° (TSCHELINZEW, TERENTJEW, Ж. 46, 1403; B. 47, 2650).

2. 5-Oxo-2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrrolenin $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} =$
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CH}_3$
 $\text{OC} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$

5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrrolenin bzw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-4-azo-5-[2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrrol] $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3\text{S} =$

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$. B. Aus 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol in Äther und p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 76, 483). — Orangegelbe Nadeln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe.

3. 2.3-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} =$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \end{array} \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \end{array} \text{NH} \cdot \text{CH}$

B. Beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(5) auf 215° in Kohlendioxyd-Atmosphäre (PILOTY, BLÖMER, B. 45, 3750). — Prismatische Tafeln (aus Wasser). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser, unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad eine bei 216° schmelzende Verbindung, die beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 160° 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol liefert (P., B.). Beim Kochen mit Oxalsäurediäthylester und Natriumäthylat-Lösung erhält man [4.5-Dimethyl-pyrrolyl-(3)]-brenztraubensäureäthylester und ein rotes Pulver (P., WILL, B. 46, 2611).

4. 5-Oxo-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} =$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{OC} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$

5-Phenylhydrazono-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin bzw. **5-Benzolazo-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol** $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3 =$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$

B. Das Hydrochlorid entsteht aus 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol

in Äther beim Schütteln mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung (GRABOWSKI, MARCHLEWSKI, *B.* 45, 454). — $C_{14}H_{17}N_3 + HCl$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich von 120° an.

5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2,4-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin bezw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-<4 azo 5>-[2,4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_3N_3S =$



B. Aus 2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol und p-Diazobenzolsulfonsäure (*H. FISCHER, BARTHELOMÄUS, B.* 45, 1982; *H.* 77, 200).

5. 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol $C_8H_{11}ON =$ $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ (*S.* 277).

Lagert sich beim Erhitzen im Rohr auf 300° in 2,4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol um (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] 21 I, 657). Gibt mit Brom in Eisessig 5-Brom-2,4-dimethyl-3-acetyl-pyrrol (*H. FISCHER, BARTHELOMÄUS, H.* 87, 268). Liefert beim Erwärmen mit Chloroform und methylalkoholischer Kalilauge eine bei 265° schmelzende Verbindung, die beim Behandeln mit heißer konzentrierter Salzsäure in das Hydrochlorid der Verbindung

$CH_3 \cdot CO \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot CH_3$ (Syst. No. 3593) übergeht (PILOTY, KRANNICH, *WILL, B.* 47, 2541).

Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf ca. 200° 2,4-Dimethyl-pyrrol (*H. FISCHER, BARTHELOMÄUS, H.* 80, 14). Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 150—170° 2,4-Dimethyl-3,5-diäthyl-pyrrol (COLACICCHI, BERTONI, *R. A. L.* [5] 21 II, 454). Kondensiert sich mit Formaldehyd zu Bis-[3,5-dimethyl-4-acetyl-pyrrol-(2)]-methan (Syst. No. 3592); reagiert analog mit Acetaldehyd (*C., R. A. L.* [5] 20 II, 315; *G.* 42 I, 19; *F., B., H.* 87, 262) und Propionaldehyd (*C., B., R. A. L.* [5] 21 I, 603). Gibt beim Kochen mit Glyoxal und konz. Salzsäure in Alkohol $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrakis-[3,5-dimethyl-4-acetyl-pyrrol-(2)]-äthan und eine bei 185° schmelzende Verbindung (*F., EISMAYER, B.* 47, 2026; *F., B.* 47, 3274). Liefert beim Kochen mit Oxalsäure-diäthylester und Natriumäthylat-Lösung [2,4-Dimethyl-pyrrol-(3)]-brenztraubensäureäthylester (PILOTY, *WILL, B.* 48, 2609). Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Alkohol 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2,4-dimethyl-3-acetyl-pyrrolenin (*S.* 346) (*F., B., H.* 76, 480). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 180—190° 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4298) (*F., KROLLPFIEFFER, H.* 82, 268; *F., Priv.-Mitt.; vgl. ODDO, G.* 55 [1925], 242). Bei der Kondensation mit 2,5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure erhält man die Verbindung

$HC \equiv C \equiv CH \equiv C : N : C \cdot CH_3$ (*?*) (Syst. No. 3569) (*P., K., W.*). Liefert beim Erhitzen mit 2,4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und Formaldehyd-Lösung bei Gegenwart von konz. Salzsäure in Alkohol 2,4,2',4'-Tetramethyl-3-acetyl-3'-carbäthoxydipyrrol-(5,5')-methan (Syst. No. 3696) (*F., B., H.* 87, 261); reagiert analog mit 2,4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und Acetaldehyd (*F., B., H.* 87, 266). Liefert bei der Einw. von Pyridin und Bromcyan in Methanol eine Verbindung $C_{27}H_{30}O_2N_4$ (s. u.) (*F., ZIMMERMANN, H.* 89, 169; *F., ERNST, B.* 59 [1926], 139). — Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure eine intensive rote Färbung (*F., MEYER-BETZ, H.* 75, 238). — Verhalten im Organismus: *F., M.-B.*

Verbindung $C_{27}H_{30}O_2N_4$. *B.* Aus 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol, Bromcyan und Pyridin (*H. FISCHER, ZIMMERMANN, H.* 89, 169; *F., ERNST, B.* 59 [1926], 139). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 218° (Zers.) (*F., E.*). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (*F., E.*).

Hydrazon $C_8H_{13}N_3 = HNC_4H(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 : N \cdot NH_2$. *B.* Aus 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol durch Kochen mit Hydrazinhydrat (*KNORR, HESS, B.* 44, 2765; 45, 2631). — Sirup. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung in Stickstoff-Atmosphäre im Rohr auf 150—160° 2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol (*K., H., B.* 44, 2765; *WILLSTÄTTER, ASAHINA, B.* 44, 3709).

Azin, Methyl-[2,4-dimethyl-pyrrol-(3)]-ketazin $C_{15}H_{23}N_4 = HNC_4H(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 : N : N : C(CH_3)_2 \cdot (CH_3)_2C \cdot NHN$. *B.* Aus 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (*H. FISCHER, BARTHELOMÄUS, B.* 44, 3315). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 222° (*WILLSTÄTTER, ASAHINA, B.* 44, 3708). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Äther und Ligroin; löslich in Eisessig und verd. Schwefelsäure mit gelber Farbe (*F., B.*). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf ca. 210° 2,4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol und 2,4-Dimethyl-3,5-diäthyl-pyrrol (*F., B., B.* 44, 3316; *H.* 77, 192; *KNORR, HESS, B.* 45, 2634). — Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung (*F., B.*). — Pikrat. Rötlichgelb. *F.*: 208—210° (*F., B.*).

5-Brom-2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrol $C_8H_{10}ONBr = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ Br \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus

2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol und Brom in Eisessig (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 87, 268). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 165—166° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 210—220° 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol. — Gibt beim Kochen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine intensive rote Färbung.

6. 4-Oxo-2.3-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} OC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ C_2H_5 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$.

4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin bzw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-〈4 azo 4〉-[2.3-dimethyl-5-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_3N_3S =$

$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ bzw. $C_2H_5 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3$ bzw. $C_2H_5 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$. B. Aus 2.3-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol und p-Diazobenzolsulfonsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 1984). — Bronzefarbene Krystalle.

7. 4-Oxo-2.5-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} OC \text{---} C \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$.

4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.5-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin bzw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-〈4 azo 4〉-[2.5-dimethyl-3-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_3N_3S =$

$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C \text{---} C \cdot C_2H_5$ bzw. $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N \cdot C \text{---} C \cdot C_2H_5$ bzw. $CH_3 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3$ bzw. $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$. B. Aus 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol und p-Diazobenzolsulfonsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 80, 15). — Rotbraune Krystalle mit bläulichem Oberflächenglanz.

8. 3-Oxo-2.4-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} CO \\ | \quad | \\ C_2H_5 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$.

3-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin bzw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-〈4 azo 3〉-[2.4-dimethyl-5-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_3N_3S =$

$CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ bzw. $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ bzw. $C_2H_5 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3$ bzw. $C_2H_5 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$. B. Aus 2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol in Alkohol oder Äther und p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 44, 3316; H. 77, 194; KNORR, HESS, B. 45, 2635). — Rote Nadelchen. Schwer löslich (F., B.).

9. 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} CH \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 277). B.

Durch Erhitzen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol im Rohr auf 300° (COLACICCHI, R. A. L. [5] 21 I, 657). Bei der Destillation von α, α -Bis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrrol-(2)]-äthan unter vermindertem Druck, neben 2.3.4-Trimethyl-5-acetyl-pyrrol (C., R. A. L. [5] 21 I, 413). — Kondensiert sich mit Formaldehyd zu Bis-[2.4-dimethyl-5-acetyl-pyrrol-(3)]-methan; reagiert analog mit Acetaldehyd (C., R. A. L. [5] 20 II, 315; G. 42 I, 17; H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 83, 63) und Acrolein (F., B., H. 87, 267). Mit 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester und Formaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure findet Kondensation zu [2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol-(3)]-[3.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(2)]-methan statt (F., B., H. 87, 260). — Pikrat. Orangerote Blättchen. F: 126° (C., R. A. L. [5] 21 I, 658).

Oxim $C_8H_{13}ON_2 = HNC_2H_5(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot OH$. Nadeln (aus Methanol). F: 139° bis 140° (VECHT, G. 44 I, 469). Löslich in Benzol und Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{17}N_3 = HNC_2H_5(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 115—116° (V., G. 44 I, 470). Löslich in Methanol, Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft violett.

10. 2.4.5-Trimethyl-3-formyl-pyrrol, 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CHO \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus Diacetylmonoxim und der Natrium-Verbindung des Formylacetons beim Erwärmen mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung auf 65° in Stickstoff- oder Wasserstoff-Atmosphäre (KNORR, HESS, B. 45, 2630). — Krystalle.

F: 80°. Kp_{760} : 186,5°. — Verändert sich rasch an der Luft. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte. — Gibt keine Fichtenspanreaktion.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{17}N_3 = HNC_6(CH_3)_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbliche Nadelchen (aus Wasser) (KNORR, HESS, *B.* 45, 2631).

6. Oxo-Verbindungen $C_9H_{13}ON$.



4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-3-methyl-2.5-diäthyl-pyrrolenin bezw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-〈4 azo 4〉-[3-methyl-2.5-diäthyl-pyrrol] $C_{15}H_{19}O_3N_3S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \begin{array}{c} | \\ C-CH_3 \end{array}$ bezw. $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \begin{array}{c} | \\ C-CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 3-Methyl-2.5-diäthyl-pyrrol in Äther und p-Diazobenzolsulfonsäure in verd. Salzsäure (H. FISCHER, EISMAYER, *B.* 47, 1827). — Hellbraune Nadeln.

2. **2.3.4-Trimethyl-5-acetyl-pyrrol** $C_9H_{13}ON = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C-CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C-NH \cdot C \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei der Destillation von α, α -Bis-[3.5-dimethyl-4-acetyl-pyrrol-(2)]-äthan unter vermindertem Druck, neben 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] 21 I, 414). — Nadelchen aus Essigester). F: 160°.

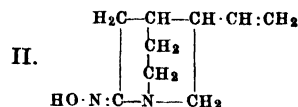
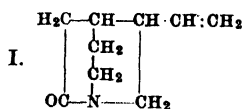
3. **2.3.5-Trimethyl-4-acetyl-pyrrol** $C_9H_{13}ON = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C-CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C-NH \cdot C \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Diacetylmonoxim beim Erwärmen mit Acetylaceton und Zinkstaub in Eisessig (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* 77, 197; COLACICCHI, *R. A. L.* [5] 21 I, 490). — Nadeln (aus Alkohol). F: 209° (F., B., *H.* 77, 197), 209—210° (C.). Schwer löslich in der Kälte, leicht in der Wärme in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Äther (F., B., *H.* 77, 197; C.). Löslich in konz. Salzsäure (C.). — Gibt beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2.3.5-Trimethyl-pyrrol (F., B., *H.* 80, 15). Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im mit Stickstoff gefüllten Rohr auf 220° 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (PLANCHER, ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] 21 I, 599), mit Natriumäthylat-Lösung 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol (C.). — Gibt die Fichtenspanreaktion (C.). Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol eine gelbe Färbung die beim Kochen in Rot übergeht (F., B., *H.* 77, 197).

Asin $C_{18}H_{28}N_4 = HNC_6(CH_3)_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N : N : C(CH_3)_2 \cdot C_6(CH_3)_5NH$. *B.* Aus 2.3.5-Trimethyl-4-acetyl-pyrrol durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] 21 I, 491). — Prismen (aus Nitrobenzol). F: ca. 305°. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 200—225° 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol (C.; vgl. H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* 77, 198).

4. 6-Oxo-3-vinyl-chinuclidin $C_9H_{13}ON$, Formel I.

6-Oximino-3-vinyl-chinuclidin $C_9H_{13}ON$, Formel II (*S.* 278). {Durch Spaltung von Cinchoninon

.... (RABE, *B.* 41, 68); *A.* 373, 119). — Nadeln (aus Wasser). F: 148—149°. $[\alpha]_D^{25} + 114^\circ$ (Alkohol; $c = 2$).



7. **2.5-Dimethyl-4-äthyl-3-acetyl-pyrrol** $C_{10}H_{15}ON = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot C-CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C-NH \cdot C \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Isonitroso-diäthylketon mit Acetylaceton und Zinkstaub in Essigsäure (VECCHI, *G.* 44 I, 474). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Löslich in Methanol, Essigester und Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

8. 2.3-Dimethyl-5-äthyl-4-propionyl-pyrrol $C_{11}H_{17}ON = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot CO \cdot C-CH_3 \\ | \quad | \\ C_2H_5 \cdot C-NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$

B. Beim Erwärmen von Isonitrosomethyläthylketon mit Dipropionylmethan und Zinkstaub in Eisessig (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *B.* 45, 1983). —

Nadeln (aus verd. Methanol). F: 118—119°. Sublimiert im Vakuum teilweise bei 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2.3-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol. — Gibt beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung.

9. 3-Methyl-2.5-diäthyl-4-propionyl-pyrrol $C_{12}H_{16}ON =$
 $C_2H_5 \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$

$C_2H_5 \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot NH \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot C_2H_5$. B. Durch Erhitzen von Isonitrosomethylpropylketon mit Dipropionylmethan und Zinkstaub in Eisessig (H. FISCHER, EISMAYER, B. 47, 1826). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 100—101°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3-Methyl-2.5-diäthyl-pyrrol. — Gibt beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung.

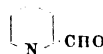
10. 2-Methyl-4-allyl-4-[2.2.3-trimethyl-cyclopentyl]-pyrrolidon-(5)

$C_{16}H_{27}ON =$ $\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C \text{---} CH_2 \end{array} CH \cdot (CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) C \begin{array}{c} CO \text{---} NH \\ CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 185.

4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON$.

1. Oxo-Verbindungen C_6H_5ON .

1. 2-Formyl-pyridin, Pyridin-aldehyd-(2), α -Pyridinaldehyd C_6H_5ON , s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Ozon in eine Lösung von α -Stilbazol in konz. Salzsäure und Erwärmen der Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbad (LÉNÁRT, B. 47, 808; HARRIES, L., A. 410, 96). Beim Erwärmen des Phenylhydrazons (S. 288) mit verd. Salzsäure und Fällen des entstandenen Phenylhydrazins mit 2.4-Dinitro-benzaldehyd (KAUFMANN, VALLETTE, B. 48, 56). — Flüssigkeit von stechem Geruch und brennendem Geschmack. Kp_{13-14} : 62—63° (L.; H., L.); Kp_{16-17} : 70—71° (H., L.); Kp_{760} : 181° (korr.) (H., L.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (K., V.). $D_4^{15.5}$: 1,1255 (L.; H., L.). $n_D^{15.5}$: 1,5328; $n_D^{18.5}$: 1,5389; $n_D^{19.5}$: 1,5540; $n_D^{20.5}$: 1,5675 (H., L.). Leicht löslich in Wasser (K., V.; H., L.), Alkohol, Äther und Essigester (L.; H., L.). Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (H., L.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (K., V.) sowie FEHLINGSche Lösung in der Wärme (L.; H., L.). Liefert bei Einw. von 50%iger Kalilauge α -Pyridylcarbinol (S. 203) und Picolinsäure (H., L., A. 410, 107). Einw. von Kaliumcyanid in wäßr. Lösung führt zu α -Pyridoin $NC_5H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5N$ (Syst. No. 3635) (H., L., A. 410, 108). Gibt beim Behandeln mit Ammoniak 2.4.6-Tri-[α -pyridyl]-hexa-



hydro-1.3.5-triazin $HN \cdot CH(C_6H_5N) \cdot NH$ (Syst. No. 4187) (H., L., A. 410, 100).

Bei Einw. von konz. $NaHSO_3$ -Lösung entsteht eine Verbindung $C_6H_5ON + H_2SO_3 + H_2O$ (?) (Nadeln; sublimiert bei ca. 160°; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol) (H., L., A. 410, 100). Beim Umsetzen von α -Pyridinaldehyd mit Cyclohexanon in verd. Natronlauge erhält man 1.3-Bis-[oxy- α -pyridyl-methyl]-cyclohexanon-(2) (Syst. No. 3636) und 1.3-Bis-[α -pyridyl-methylen]-cyclohexanon-(2) (Syst. No. 3573) (H., L., A. 410, 113). Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und Zinkchlorid auf dem Wasserbad entsteht 2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-pyridin (H., L., A. 410, 111). α -Pyridinaldehyd liefert beim Erhitzen mit α -Picolin und Zinkchlorid auf 200° α,β -Di-[α -pyridyl]-äthylen (H., L., A. 410, 110). Gibt mit Äthylmagnesiumbromid in Äther Äthyl- α -pyridylcarbinol (LAUTENSCHLAGER, ONSAGER, B. 51, 603). — $C_6H_5ON + HCl + H_2O$. Nadeln. Schmilzt zwischen 103° und 107° (H., L., A. 410, 99). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 101—102° (H., L., A. 410, 100).

α -Pyridinaldehyd-diäthylacetal $C_{10}H_{15}O_2N = NC_5H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. B. Bei Einw. von alkoh. Salzsäure auf das Hydrochlorid des α -Pyridinaldehyds (HARRIES, LÉNÁRT, A. 410, 105). — Nicht rein dargestellt. Würzig riechende Flüssigkeit. Kp_{14} : 110—112°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol α -Piperidinaldehyd-diäthylacetal (S. 262).

α -Pyridinaldehyd-anil $C_9H_9N_2 = NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α -Pyridinaldehyd mit Anilin auf 150° (HARRIES, LÉNÁRT, A. 410, 102). — Grünliches Öl. Kp_{13} : 165° . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. — Gibt mit 1 Mol Brom in Eisessig ein Dibromid (farblose Nadeln).

α -Pyridinaldioxim $C_6H_6ON_2 = NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. Nadeln (aus Wasser). *F*: $113,5^\circ$ (LÉNÁRT, B. 47, 809). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

α -Pyridinaldehyd-phenylhydrazon $C_{13}H_{11}N_3 = NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α -Pyridinaldehyd und Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung (KAUFMANN, VALLETTE, B. 46, 57; LÉNÁRT, B. 47, 809). Beim Erhitzen des entsprechenden Jodmethylats oder Chlormethylats (s. u.) unter 0,1—0,2 mm Druck (K., V., B. 46, 54). — Hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). *F*: 180 — 182° (K., V.), 176° (bei schnellem Erhitzen) (L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser (K., V.). — Hydrochlorid. Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). *F*: 196° (L.). Löslich in kaltem Wasser.

α -Pyridinaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_{10}O_2N_4 = NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus α -Pyridinaldehyd und 4-Nitro-phenylhydrazin in verd. Salzsäure (HARRIES, LÉNÁRT, A. 410, 103). — Gelbes Pulver. Schmilzt unscharf bei 235° . Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Aceton. Löslich in Salzsäure und Essigsäure mit gelber Farbe. — Die Lösung in Alkohol oder Aceton gibt mit einer Spur Alkali eine tiefviolettrote Färbung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot und wird beim Verdünnen gelb. — $C_{12}H_{10}O_2N_4 + HCl$. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol + wenig Salzsäure). *F*: 277° (Zers.).

α -Pyridinaldehyd-semicarbazon $C_7H_8ON_4 = NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). *F*: 195 — 196° , bei raschem Erhitzen 199° (LÉNÁRT, B. 47, 810). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

α -Pyridinaldehyd-azin $C_9H_{10}N_4 = NC_5H_4 \cdot CH:N:N:CH \cdot C_6H_5N$. *B.* Aus α -Pyridinaldehyd und Hydrazinhydrat (HARRIES, LÉNÁRT, A. 410, 101). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). *F*: 149° . Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Essigester. Leicht löslich in verd. Salzsäure und warmer Essigsäure.

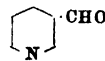
α -Pyridinaldehyd-hydroxymethylat $C_7H_9O_2N = (HO)(CH_2)NC_5H_4 \cdot CHO$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von α -Pyridinaldehyd mit Methyljodid im Rohr auf 95° (HARRIES, LÉNÁRT, A. 410, 104). Neben wenig Chlorid beim Behandeln des 4-Dimethylamino-anils des α -Pyridinaldehyd-jodmethylats (s. u.) mit Salzsäure (KAUFMANN, VALLETTE, B. 45, 1742; 46, 54). — Jodid. Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther und Essigester (H., L.).

4-Dimethylamino-anil des α -Pyridinaldehyd-hydroxymethylats $C_{15}H_{19}ON_3 = (HO)(CH_2)NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. — Jodid $C_{15}H_{19}N_3 \cdot I$. *B.* Bei der Kondensation von α -Picolin-jodmethylat mit p-Nitroso-dimethylanilin in siedendem Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (KAUFMANN, VALLETTE, B. 45, 1739). Grüne Nadeln mit 1 Mol Alkohol (aus Alkohol). Verliert unter vermindertem Druck und bei höherer Temperatur den Krystallalkohol unter Rotfärbung. *F*: ca. 185° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Beim Behandeln mit Salzsäure erhält man das Chlormethylat und das Jodmethylat des α -Pyridinaldehyds (K., V., B. 45, 1742; 46, 54).

Phenylhydrazon des α -Pyridinaldehyd-hydroxymethylats $C_{13}H_{15}ON_3 = (HO)(CH_2)NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Das Jodid entsteht aus α -Pyridinaldehyd-jodmethylat und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (HARRIES, LÉNÁRT, A. 410, 104; vgl. KAUFMANN, VALLETTE, B. 45, 1742; 46, 54). — Chlorid und Jodid liefern beim Erhitzen unter vermindertem Druck α -Pyridinaldehyd-phenylhydrazon (K., V., B. 46, 54). — Chlorid. Wasserhaltige Krystalle. Schmilzt bei ca. 70° , wird wieder fest und zersetzt sich gegen 235° (K., V., B. 46, 54). — Jodid $C_{13}H_{15}N_3 \cdot I + 2H_2O$. Orangegelbe, bläulich schimmernde Nadeln (aus Wasser). *F*: 239 — 240° (Zers.) (H., L.), 244° (Zers.) (K., V., B. 45, 1742). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther (H., L.).

4-Dimethylamino-anil des α -Pyridinaldehyd-hydroxyäthylats $C_{16}H_{21}ON_3 = (HO)(C_2H_5)NC_5H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. — Jodid $C_{16}H_{21}N_3 \cdot I$. *B.* Bei der Kondensation von α -Picolin-jodäthylat mit p-Nitroso-dimethylanilin in siedendem Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (KAUFMANN, VALLETTE, B. 45, 1739). Grüne Nadeln (aus Alkohol). Wird beim Trocknen rot.

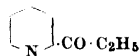
2. 3-Formyl-pyridin, Pyridin-aldehyd-(3), β -Pyridinaldehyd C_6H_5ON , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Ozon auf Benzoyl-metanicotin $NC_5H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3394) in verd. Salzsäure (HARRIES, LÉNÁRT, A. 410, 115). — Nach Chinolin riechende Flüssigkeit. Kp_{18} : 95 — 97° . Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.



Phenylhydrazon $C_{12}H_{11}N_3 = NC_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β -Pyridinaldehyd und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* 410, 115). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 158°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. Löslich in verd. Salzsäure und in Eisessig mit gelber Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurrot und gibt mit Eisenchlorid eine grüne Fällung.

2. Oxo-Verbindungen C_8H_9ON .

1. **2-Propionyl-pyridin, Äthyl- α -pyridyl-keton** C_8H_9ON , s. nebenstehende Formel (*S.* 280). *B.* Bei der Oxydation von Äthyl- α -pyridyl-carbinol (*S.* 204) mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (LAUTENSCHLÄGER, ONSAGER, *B.* 51, 604). Zur Bildung bei der Destillation von picolinsäurem und propionsäurem Calcium vgl. HESS, *B.* 52, 987. — Liefert beim Hydrieren in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Platin unter 2–3 Atm. Druck die beiden inakt. diastereoisomeren Formen des Äthyl- α -piperidyl-carbinols (H., *B.* 52, 988; 53 [1920], 137).

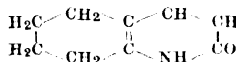


2. **2-[γ -Oxo- α -butenyl]-pyrrol, 2-[β -Acetyl-vinyl]-pyrrol, γ -Oxo- α -[pyr-ryl-(2)]- α -butylen** $C_8H_9ON = \begin{array}{c} HC-CH \\ || \quad || \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von α -Pyrrolaldehyd und Aceton mit verd. Kalilauge (LUBRZYNSKA, *Soc.* 109, 1119; *Ж.* 49, 243). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 112–113°. Leicht löslich in heißem Benzol und Ligroin, schwer in Äther und kaltem Wasser. — Gibt mit Salzsäure eine rote Färbung.

3. Oxo-Verbindungen $C_9H_{11}ON$.

1. **2-[γ -Oxo- α -pentenyl]-pyrrol, 2-[β -Propionyl-vinyl]-pyrrol, γ -Oxo- α -[pyr-ryl-(2)]- α -amylen** $C_9H_{11}ON = \begin{array}{c} HC-CH \\ || \quad || \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_2H_5 \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von α -Pyrrolaldehyd und Methyläthylketon mit verd. Kalilauge (LUBRZYNSKA, *Soc.* 109, 1119; *Ж.* 49, 244). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 98–99°.

2. **2-Oxo-1.2.5.6.7.8-hexahydro-chinolin, 5.6.7.8-Tetrahydro-chinolon-(2)** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin, *S.* 205.



5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

1. **Lactam der Anthranilsäure** C_7H_5ON , s. nebenstehende Formel.

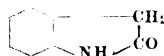


Dilactam oder Diazlacton der N,N'-Oxalyl-dianthranilsäure, „Oxalyl-dianthranil“ $C_{16}H_8O_4N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown N \cdot CO \cdot CO \cdot N \diagup \end{array} C_6H_4$ oder $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \cdot O \cdot O \cdot CO \diagdown \\ \diagdown N = C \cdot C = N \diagup \end{array} C_6H_4$. Wird nach der zweiten Formel in Syst. No. 4641 abgehandelt.

Lactam oder Azlacton der N-[2-Amino-benzoyl]-anthranilsäure, „Anthranoyl-anthranil“ $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \diagup \end{array}$ oder $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \cdot O \diagdown \\ \diagdown N = C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \diagup \end{array}$. Wird nach der zweiten Formel in Syst. No. 4383 abgehandelt.

2. Oxo-Verbindungen C_8H_7ON .

1. **2-Oxo-indolin, Oxindol** C_8H_7ON , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen (*S.* 282). *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitrophenylessigsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak und Eindampfen der angesäuerten Reaktions-Lösung (HELLER, *B.* 49, 2777). Aus dem Bariumsalz der 2-Amino-



phenylessigsäure durch Ansäuern und nachfolgendes Erwärmen (BAEYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1705). Aus 2-Amino-benzylcyanid beim Behandeln mit wäßriger oder alkoholischer Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern (PSCHORR, HOPPE, *B.* 43, 2546). Beim Kochen der Kaliumverbindung des β -Acetyl-phenylhydrazins mit Chinolin (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 218727; *C.* 1910 I, 876; *Frdl.* 9, 968). Beim Erhitzen von N-Acetoxy-oxindol mit Zinkstaub und Essigsäure (HELLER, *B.* 43, 1913). Bei der Reduktion von Dioxindol mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer Natriumdicarbonat-Lösung (MARSHALK, *B.* 45, 584; *J. pr.* [2] 88, 234). — F: 126–127° (M.), 126° (H.E.). Sublimiert oberhalb 110° merklich (H.E., *B.* 49, 2777). — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° das Bariumsalz der 2-Amino-phenylessigsäure (BAEYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1705; MARSHALK, *B.* 45, 585; *J. pr.* [2] 88, 235). Die Natriumverbindung lieferte beim Umsetzen mit 1 Mol Benzoylchlorid in Benzol einmal eine bei 192° schmelzende Verbindung; beim Erwärmen mit 2 Mol Benzoylchlorid in Benzol auf 40° bildet sich 1.3.3-Tribenzoyl-oxindol (S. 443) (HELLER, *B.* 49, 2777). Bei der Kondensation von Oxindol mit Thionaphthenchinon in siedendem Eisessig bei Gegenwart von Zinkchlorid oder Salzsäure entsteht Thioindigoscharlach $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C:C \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ \diagup \\ CO \end{smallmatrix} > NH$ (Syst. No. 4298) (KALLE & Co., D. R. P. 241327; *C.* 1912 I, 102; *Frdl.* 10, 479; WAHL, BAGARD, *C. r.* 156, 898; *Bl.* [4] 15, 336). Über die Kondensation mit Isatin und dessen Substitutionsprodukten und Homologen zu Bis-[indol-(3)]-indigo und dessen Derivaten vgl. a. W., B., *C. r.* 156, 1382; *Bl.* [4] 15, 330, 339. Oxindol liefert bei der Kondensation mit O-Methyl-isatin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure Bis-[indol-(3)]-indigo, in Benzol + Acetanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure Indirubin (W., B., *C. r.* 156, 900; *Bl.* [4] 15, 341). Über die Bildung von Indirubin und seinen Derivaten bei der Kondensation von Oxindol mit Isatinchlorid und seinen Derivaten vgl. a. W., B., *Bl.* [4] 7, 1096; 9, 56; 15, 333; *C. r.* 156, 1384. — $NaC_6H_5ON + H_2O$. B. Aus Oxindol und Natriumäthylat in Alkohol (HELLER, *B.* 49, 2777). Krystalle. Löslich in heißem Alkohol. Wird durch Wasser zerlegt.

2-Imino-indolin bzw. **2-Amino-indol** $C_8H_8N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} > C:NH$ bzw.

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > C:NH_2$. B. Beim Kochen von 2-Amino-benzylcyanid mit Natriumäthylat-Lösung unter Durchleiten von Wasserstoff (PSCHORR, HOPPE, *B.* 43, 2550). Beim Kochen von 2-Formamino-benzylcyanid mit Kaliumcarbonat-Lösung (P., H.). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser) oder Prismen (aus Alkohol). Färbt sich leicht violett. Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, schwer in Benzol und Äther. Unlöslich in Natronlauge. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in heißem Alkohol Indol. Liefert beim Auflösen in Essigsäureanhydrid Diacetyl-[2-amino-indol]. Beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in Äther erhält man ein Monocarbäthoxy-[2-amino-indol] und zwei Dicarbäthoxy-[2-amino-indole]. Einw. von Phenylisocyanat in Äther führt zu Tris-anilinoformyl-[2-amino-indol]. — Hydrochlorid. Amorphes Pulver. — Chloroplatinat. Gelbbraune Blättchen.

2-Phenylimino-indolin, Oxindol-anil bzw. **2-Anilino-indol** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > C:NH \cdot C_6H_5$. B. Bei Einw. von Indoxyl auf das 2-Anil des Indirubins $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > C:C \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ \diagup \\ C:(N \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > NH$ in siedender Essigsäure (PUMMERER, *B.* 44, 350). Beim Kochen der braunen Form der Verbindung $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagdown \\ S \end{smallmatrix} > C:C \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ \diagup \\ C:(N \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > NH$ (Syst. No. 4298) mit 3-Oxy-thionaphthen in essigsaurer Lösung (P., *B.* 44, 353). — Flocken, die an der Luft rasch violett werden. F: 90–92°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Äther, schwer in heißem Wasser und Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit Luft je nach den Bedingungen Isatin- α -anil oder das 2-Anil des Indirubins. Gibt beim Erwärmen mit Nitrosobenzol in alkoh. Lösung Isatindianil. Beim Umsetzen mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung erhält man Isatin- α -anil- β -phenylhydrazon. — Die salzsaure Lösung zeigt die Fichtenspanreaktion. — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 219–220°.

Monoacetyl-[2-amino-indol] $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_7N_2(CO \cdot CH_3)$. B. Beim Erwärmen von Diacetyl-[2-amino-indol] (s. u.) mit Kaliumcarbonat-Lösung (PSCHORR, HOPPE, *B.* 43, 2551). — F: 167°. Unlöslich in verd. Säuren.

Diacetyl-[2-amino-indol] $C_{12}H_{12}O_2N_2 = C_6H_8N_2(CO \cdot CH_3)_2$. B. Beim Auflösen von 2-Amino-indol in Essigsäureanhydrid (PSCHORR, HOPPE, *B.* 43, 2551). — Grünliche Nadeln (aus Methanol). F: 142°. Unlöslich in verd. Säuren. — Gibt beim Erwärmen mit Kaliumcarbonat-Lösung Monoacetyl-[2-amino-indol] (s. o.).

2-[Carbäthoxy-imino]-indolin bezw. **2-[Carbäthoxy-amino]-indol**, [Indolyl-(2)]-urethan $C_{11}H_{13}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > C:N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > C:NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 283). Gibt mit Chlorameisensäureäthylester in Äther Dicarbäthoxy-[2-amino-indol] vom Schmelzpunkt 93° (s. u.) (PSCHORR, HOPPE, B. 43, 2552).

Mono-carbäthoxy-[2-amino-indol] $C_{11}H_{13}O_2N_2 = C_6H_7N_2(CO_2 \cdot C_2H_5)$. B. Bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 2-Amino-indol in Äther (PSCHORR, HOPPE, B. 43, 2552). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—150°.

Bei 93° schmelzendes **Dicarbäthoxy-[2-amino-indol]** $C_{14}H_{15}O_4N_2 = C_6H_8N_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Behandeln von 2-Amino-indol oder [Indolyl-(2)]-urethan (s. o.) mit Chlorameisensäureäthylester in Äther (PSCHORR, HOPPE, B. 43, 2552). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Löslich in Äther.

Bei 160° schmelzendes **Dicarbäthoxy-[2-amino-indol]** $C_{14}H_{15}O_4N_2 = C_6H_8N_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 2-Amino-indol in Äther (PSCHORR, HOPPE, B. 43, 2552). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160°. Schwerer löslich in Äther als die isomere Verbindung.

Bis-anilinoformyl-[2-amino-indol] $C_{22}H_{18}O_2N_4 = C_6H_6N_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von Tris-anilinoformyl-[2-amino-indol] (s. u.) auf 100° (PSCHORR, HOPPE, B. 43, 2551). — F: 163—165°.

Tris-anilinoformyl-[2-amino-indol] $C_{29}H_{22}O_3N_5 = C_6H_5N_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_3$. B. Aus 2-Amino-indol und 3 Mol Phenylisocyanat in Äther (PSCHORR, HOPPE, B. 43, 2551). — Geht beim Erhitzen auf 100° in Bis-anilinoformyl-[2-amino-indol] (s. o.) über.

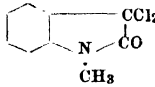
N-Äthyl-oxindol $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(C_2H_5) \end{smallmatrix} > CO$ (S. 233). B. Beim Erhitzen von Chloressigsäure-äthylanilid mit Aluminiumchlorid auf ca. 160° (STOLLÉ, B. 47, 2121). — Nadeln (aus Aceton oder Wasser). F: 97°.

N-Phenyl-oxindol $C_{14}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(C_6H_5) \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Erhitzen von Chloressigsäure-diphenylamid mit Aluminiumchlorid auf 160—180° (STOLLÉ, B. 47, 2120). — Krystallpulver (aus Alkohol), Blättchen (aus Wasser oder Ligroin). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

N-Acetoxy-oxindol $C_{10}H_9O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(O \cdot CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ (S. 284). Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure Oxindol (HELLER, B. 43, 1913).

1-Methyl-3.3-dichlor-oxindol $C_9H_7ONCl_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$ (S. 284). B. Beim Erhitzen von N-Methyl-isatin mit Phosphorpentachlorid (KOHN, KLEIN, M. 33, 938; K., OSTERSETZER, M. 37, 26). — F: 142—145° (unkorr.) (K., K.). Löslich in Ligroin (K., K.).

1-Phenyl-3.3-dichlor-oxindol $C_{14}H_9ONCl_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(C_6H_5) \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Erhitzen von N-Phenyl-isatin mit Phosphorpentachlorid auf 120° (STOLLÉ, B. 46, 3915). — Blätter (aus Äther). F: 100°.

1-Methyl-3.3-dichlor-5-brom-oxindol $C_9H_5ONCl_2Br$, s. neben-  stehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1-Methyl-5-brom-isatin mit 1 Mol Phosphorpentachlorid und wenig Benzol (KOHN, OSTERSETZER, M. 37, 32). — Graue Krystalle. Schmilzt unscharf bei ca. 126°.

2. 3-Oxo-indolin (Indoxyl) $C_8H_7ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > CH_2$ ist desmotrop mit 3-Oxy-indol, S. 212.

3. 1-Oxo-isoindolin, Phthalimidin $C_8H_7ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} > NH$ (S. 285). B. Aus dem Anhydrid der Benzaldoxim-carbonsäure-(2) $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO-O \end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4279) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (ROSE, SCOTT, Am. Soc. 39, 275). — F: 150—151° (R., Sc.). Absorptionsspektrum in Alkohol und in konz. Schwefelsäure: PRATT, C. 1914 II, 473.

N-Benzyl-phthalimidin $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von N-Benzyl-phthalimid mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* 45, 724 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 90—91°.

N-[2-Oxy-benzyl]-phthalimidin $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von N-[2-Amino-benzyl]-phthalimidin mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und Zersetzen der Diazoverbindung in alkoh. Lösung (GABRIEL, *B.* 45, 723). Bei der Reduktion von N-[2-Oxy-benzyl]-phthalimid mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad (G., *B.* 45, 725). — Tafeln (aus Alkohol). F: 159—160°. Löslich in Alkali.

N - [β - (2 - Carboxy - benzamino) - äthyl] - phthalimidin $C_{18}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von N-[β-Phthalimido-äthyl]-phthalimidin $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$ in heißer verdünnter Kalilauge (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* 415, 21). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 172° bis 173°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. — Liefert bei Einw. von konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rasch beim Kochen, das Ausgangsmaterial zurück. — $AgC_{18}H_{16}O_4N_2$. Nadeln.

N.N'-Äthylen-di-phthalimidin $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2-oxymethyl-benzoyl]-äthylendiamin (Ergw. Bd. X, S. 95) über den Schmelzpunkt (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* 415, 19). Beim Erhitzen von Phthalid mit $\frac{1}{2}$ Mol Äthylendiamin im Rohr auf 300° (B., SCH., *A.* 415, 20). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 227,5—229°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in Wasser, sehr schwer in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in konz. Salzsäure und in verd. Mineralsäuren. — Liefert beim Behandeln mit etwas mehr als 1 Mol Chromtrioxyd in Eisessig auf dem Wasserbad N-[β-Phthalimido-äthyl]-phthalimidin, das bei weiterer Oxydation in N.N'-Äthylen-di-phthalimid (Syst. No. 3218) übergeht. N.N'-Äthylen-di-phthalimid entsteht auch beim Kochen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (B., SCH., *A.* 415, 25). Gibt mit Brom in siedendem Eisessig eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_2N_2Br_3$ (s. u.), mit Jod in Eisessig + Äther eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_2N_2I_2$ (s. u.). Ist beständig gegen siedende Kalilauge. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 240—250° erhält man 1(CO).2;3.4(CO)-Dibenzoylen-1.4.5.6-tetrahydro-pyrazin (Syst. No. 3601).

Verbindung $C_{18}H_{16}O_2N_2Br_3$. *B.* Aus N.N'-Äthylen-diphthalimidin und Brom in siedendem Eisessig (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* 415, 23). — Gelbbraune Nadeln. Zersetzt sich bei 187° (bei schnellem Erhitzen). Spaltet Brom ab beim Aufbewahren an der Luft, beim Behandeln mit Wasser, beim Auflösen in Alkohol, Benzol oder Essigester, beim Kochen mit Eisessig sowie bei Einw. von alkoh. Kalilauge.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_2N_2I_2$. *B.* Aus N.N'-Äthylen-diphthalimidin und Jod in Eisessig + Äther (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* 415, 24). — Tiefbraune Prismen. F: 180—181°. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Jod ab. Beim Kochen mit Eisessig oder Kalilauge wird N.N'-Äthylen-diphthalimidin zurückgebildet.

N-[2-Amino-benzyl]-phthalimidin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 2.3(CO)-Benzoylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3572) mit konz. Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* 45, 722). — Tafeln oder Stäbchen (aus Alkohol). F: 153—154°. Ist unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 165—170° 2.3(CH₂)-Benzoylen-3.4-dihydro-chinazolin $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot N - CH_2 \\ N = C - C_6H_4 \end{smallmatrix} \rangle$. — $2C_{15}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Stäbchen. Zersetzt sich gegen 212—216°.

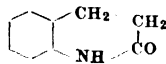
N-Nitroso-phthalimidin $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot NO$ (*S.* 287). Zur Bildung aus Phthalimidin vgl. a. OPPÉ, *B.* 46, 1099. — Absorptionsspektrum in Alkohol und in konz. Schwefelsäure: PRATT, *C.* 1914 II, 473. — Beim Behandeln mit 1,5—2 Mol Natrium-methylat in Äther + Methanol bei -20° und Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsgemisch entsteht 2-Diazomethyl-benzoesäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 316) (O., *B.* 46, 1096).

3. Oxo-Verbindungen C_6H_5ON .

1. *Lactam der β -Amino- β -phenyl-propionsäure* $C_6H_5ON = C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} > CO$.

Lactam der β -Anilino- β -phenyl-propionsäure $C_{16}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \\ N(C_6H_5) \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Einleiten von Keten in auf 180—200° erhitztes Benzal-anilin (STAUDINGER, B. 50, 1038). — Blätter (aus Methanol). F: 153—154°. — Zerfällt beim Überleiten über eine auf 600° erhitzte Silberspirale unter 15 mm Druck in Styrol und Phenylisocyanat.

2. *2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 3.4-Dihydro-carbostyryl, Hydrocarbostyryl* C_6H_5ON , s. nebenstehende Formel (S. 288). B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-hydrozimtsäure mit wäßr. Ammoniak und Kupferpulver im Autoklaven auf 140—160° (H. MEYER, BEER, M. 34, 1179). — F: 163° (M., B.). K_{P15} : 201° (SPÄTH, M. 40, 28).



1-Methyl-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, N-Methyl-hydrocarbostyryl $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ \diagup \\ N(CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix}$. B. Man dampft Hydrocarbostyryl mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung ein, erhitzt den Rückstand unter vermindertem Druck auf 130° und behandelt nach dem Erkalten mit Dimethylsulfat (SPÄTH, M. 40, 28). — Angenehm riechendes Öl. K_{P13} : 165—166°.

3. *2-Oxo-3-methyl-indolin, 3-Methyl-oxindol* $C_6H_5ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen (S. 290). B. Beim Erhitzen der durch Einw. von Natriummethylat oder -äthylat auf β -Propionyl-phenylhydrazin entstehenden Natriumverbindung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 218727; C. 1910 I, 876; *Frdl.* 9, 968).

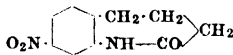
4. *3-Oxo-1-methyl-isoindolin, 3-Methyl-phthalimidin* $C_6H_5ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ CH(CH_3) \cdot NH \end{smallmatrix}$ (S. 291). B. Aus dem Oximanhydrid der 2-Acetyl-benzoesäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ C(CH_3):N \\ \diagdown \\ CO-O \end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4279) beim Behandeln mit Zinkstaub in heißem Eisessig, neben 1-Methyl-isoindolin (ROSE, SCOTT, Am. Soc. 39, 277).

2-Acetyl-3-methyl-phthalimidin $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ CH(CH_3) \end{smallmatrix} > N \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 3-Methyl-phthalimidin mit Acetanhydrid und Kaliumacetat (ROSE, SCOTT, Am. Soc. 39, 277). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 71°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

4. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{11}ON$.

1. *Lactam der γ -[2-Amino-phenyl]-buttersäure, Homohydrocarbostyryl* $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} > CH_2$ (S. 292). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol γ -[2-Amino-phenyl]-buttersäure und 2-[δ -Oxy-butyl]-anilin (v. BRAUN, BARTSCH, B. 45, 3381).

Lactam der γ -[4-Nitro-2-amino-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Man behandelt das Hydrochlorid der γ -[2-Amino-phenyl]-buttersäure mit Salpeterschwefelsäure (v. BRAUN, RAWICZ, B. 49, 806). Beim Erwärmen von γ -[4-Nitro-2-amino-phenyl]-buttersäure mit Mineralsäuren (v. B., R.). Aus dem Lactam der γ -[2-Amino-phenyl]-buttersäure durch Nitrieren (v. B., R.). — Rotbraune Nadeln. F: 225°. Unlöslich in kalten Alkalien und Säuren.

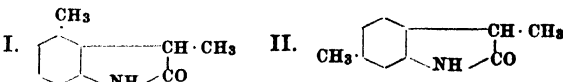


2. *2-Oxo-3.3-dimethyl-indolin, 3.3-Dimethyl-oxindol* bzw. *2-Oxy-3.3-dimethyl-indolenin* $C_{10}H_{11}ON$, Formel I bzw. II.



1.3.3-Trimethyl-oxindol $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2 \end{smallmatrix} \rangle CO$ (S. 293). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure oberhalb 300° explosionsartig (HERZIG, LIEB, M. 39, 290).

3. 2-Oxo-3.4 (oder 3.6)-dimethyl-indolin vom Schmelzpunkt $148-149^\circ$, 3.4 (oder 3.6)-Dimethyl-oxindol vom Schmelzpunkt $148-149^\circ$ $C_{10}H_{11}ON$, Formeln I oder II, bzw. desmotrope Formen. B. Neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 110° (s. u.) aus β -Propionyl-m-tolyldiazin beim Erhitzen mit Calciumoxyd auf Temperaturen oberhalb 200° unter Luftabschluß oder bei Gegenwart eines indifferenten Gases (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 218477; C. 1910 I, 781; Frdl. 9, 967) sowie beim Erhitzen mit Natriummethylat und Naphthalin (B. & S., D. R. P. 218727; C. 1910 I, 876; Frdl. 9, 968); man trennt die Isomeren durch Krystallisation aus Benzol (B. & S., D. R. P. 218477). — Krystalle (aus Methanol). F: 148° bis 149° (B. & S., D. R. P. 218477). Unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Wasser; in Methanol und Benzol schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Verbindung. Löslich in Mineralsäuren und Alkalien. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung.



4. 2-Oxo-3.4 (oder 3.6)-dimethyl-indolin vom Schmelzpunkt 110° , 3.4 (oder 3.6)-Dimethyl-oxindol vom Schmelzpunkt 110° $C_{10}H_{11}ON$, Formel I oder II (s. o.), bzw. desmotrope Formen. B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol). F: 110° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 218477; C. 1910 I, 781; Frdl. 9, 967). Ist in Methanol und Benzol leichter löslich als das höherschmelzende Isomere, dem es im übrigen gleicht.

5. Lactam der β -Amino- $\alpha\alpha$ -dimethyl- β -phenyl-propionsäure (β -Amino- $\alpha\alpha$ -dimethyl-hydrozimtsäure) $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot HC \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \\ NH \end{smallmatrix} \rangle CO$.

Lactam der β -Methylamino- $\alpha\alpha$ -dimethyl-hydrozimtsäure $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot HC \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2 \end{smallmatrix} \rangle CO$. B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Dimethylketen auf Benzalmethylamin in Äther (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, A. 374, 39). Beim Erhitzen von β -[Methyl-isobutyryl-amino]- $\alpha\alpha$ -dimethyl-hydrozimtsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 615) auf 150° (St., Kl., Ko., A. 374, 38). — Öl. Kp₁₃: 139.5° . — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge β -Methylamino- $\alpha\alpha$ -dimethyl-hydrozimtsäure.

Lactam der β -Benzylamino- $\alpha\alpha$ -dimethyl-hydrozimtsäure $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot HC \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \\ N(CH_2C_6H_5) \end{smallmatrix} \rangle CO$. B. In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Dimethylketen auf Benzal-benzylamin in Äther (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, A. 374, 35). Beim Erwärmen von β -Benzylamino- $\alpha\alpha$ -dimethyl-hydrozimtsäure mit Acetylchlorid oder besser Isobutyrylchlorid (St., Kl., Ko., A. 374, 34). Beim Erhitzen von β -[Benzyl-isobutyryl-amino]- $\alpha\alpha$ -dimethyl-hydrozimtsäure auf 180° (St., Kl., Ko., A. 374, 31). — Prismen (aus Petroläther). F: 36° . Kp₁₃: 199° . Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge β -Benzylamino- $\alpha\alpha$ -dimethyl-hydrozimtsäure.

6. 3-Oxo-2.2-dimethyl-5-phenyl-pyrrolidin, 2,2-Dimethyl-5-phenyl-pyrrolidon-(3) $C_{12}H_{15}ON = \begin{smallmatrix} H_3C & & CO \\ & \diagdown & / \\ C_6H_5 \cdot HC & \cdot & NH \cdot C(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$

1.2.2-Trimethyl-5-phenyl-pyrrolidon-(3) $C_{12}H_{17}ON = \begin{smallmatrix} H_3C & & CO \\ & \diagdown & / \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot N(CH_3)_2 & \cdot & C(CH_3)_3 \end{smallmatrix}$

B. Bei der Reduktion von 1.2.2-Trimethyl-5-phenyl- Δ^4 -pyrrolon-(3) mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (GABRIEL, B. 47, 2924). — Säulen (aus Petroläther). F: $70-71^\circ$. Kp₇₆₃: $274-275^\circ$ (korr.). Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. — Chlorosurat. Schuppen (aus Alkohol). F: $164-166^\circ$ (Zers.). — Chloroplatinat $2C_{12}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: ca. 235° . Schwer löslich. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 201° .

Phenylhydrazon $C_{11}H_{15}N_3 = \begin{smallmatrix} H_3C & & C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ & \diagdown & / \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot N(CH_3)_2 & \cdot & C(CH_3)_3 \end{smallmatrix}$. B. Beim Erhitzen

der vorangehenden Verbindung mit Phenylhydrazin auf 120° , zum Schluß auf 180° (GABRIEL, B. 47, 2925). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151° .

7. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{17}ON$.

1. 4-Oxo-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-phenyl-piperidon-(4), Benzaldiacetonamin $C_{13}H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$

Oxim $C_{13}H_{18}ON_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$ (S. 300). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol 4-Amino-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin (HARRIES, A. 417, 133).

4-Nitro-phenylhydrazon $C_{13}H_{15}O_2N_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$

B. Aus Benzaldiacetonamin und 4-Nitro-phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure (HARRIES, A. 417, 172). — Krystalle (aus Aceton). F: 105—106°. Löslich in Wasser und Aceton, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidon-(4), N-Nitroso-benzaldiacetonamin $C_{13}H_{15}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$ (S. 300). F: 75° (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, Soc. 107, 1675). — Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat in alkoh. Lösung eine Verbindung $C_{26}H_{29}O_2$ (s. u.) und ein gelbes Öl.

Verbindung $C_{26}H_{29}O_2$. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Aceton bestimmt (E., GI., GR., Soc. 107, 1675). — B. Bei Einw. von Natriumäthylat auf N-Nitroso-benzaldiacetonamin in alkoh. Lösung bei Ausschluß von Sauerstoff (E., GI., GR.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88°.

2. Lactam der β -Amino- $\alpha\alpha$ -diäthyl- β -phenyl-propionsäure (β -Amino- $\alpha\alpha$ -diäthyl-hydrozimtsäure) $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot HC \cdot \begin{array}{c} C(C_2H_5)_2 \\ \backslash \\ NH \end{array} > CO$.

Lactam der β -Anilino- $\alpha\alpha$ -diäthyl-hydrozimtsäure $C_{13}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot HC \cdot \begin{array}{c} C(C_2H_5)_2 \\ \backslash \\ N(C_2H_5)_2 \end{array} > CO$. B. Aus Diäthylketen und Benzalanilin in Äther (STAUDINGER, MAIER, A. 401, 298). — Krystalle (aus Methanol). F: 72—73°. — Gibt bei längerem Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge β -Anilino- $\alpha\alpha$ -diäthyl-hydrozimtsäure.

8. 4-Oxo-2.2-dimethyl-6-p-tolyl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-p-tolyl-piperidon-(4), p-Methylbenzaldiacetonamin $C_{14}H_{19}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-p-tolyl-piperidon-(4), N-Nitroso-p-methylbensaldiacetonamin $C_{14}H_{17}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Beim Umsetzen von saurem oxalsaurem Diacetonamin mit p-Toluylaldehyd in alkoh. Lösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumnitrit in Wasser oder verd. Säuren (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, Soc. 107, 1675). — Öl.

9. 4-Oxo-2.2.6-trimethyl-5-benzyl-piperidin, 2.2.6-Trimethyl-5-benzyl-piperidon-(4) $C_{15}H_{21}ON = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$

2.2.6-Trimethyl-5-[α -chlor-benzyl]-piperidon-(4), „Hydrochlorbensalvinyl-diacetonamin“ $C_{15}H_{20}ONCl = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CHCl \cdot HC \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Beim Sättigen eines Gemisches von Vinyl-diacetonamin und Benzaldehyd mit Chlorwasserstoff (HARRIES, A. 417, 189). — Beim Behandeln des Hydrochlorids mit Kaliumcarbonat-Lösung bildet sich „Benzalvinyl-diacetonamin“ (S. 305) (H.; vgl. PAULY, RICHTER, B. 41, 465). — $C_{15}H_{20}ONCl + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 187° (H.). — $C_{15}H_{20}ONCl + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 161° (H.).

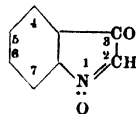
6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.1. 3-Oxo-indolenin $C_8H_5ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \diagup CH$.

3-Oximino-indolenin (3-Nitroso-indol) $C_8H_5ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(N:OH) \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \diagup CH$ (S. 301).

Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 170° (MADELUNG, A. 405, 91). Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung 3-Amino-indol. — $C_8H_5ON_2 + NaHSO_3$. Gelbliche Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

3-Oxo-indolenin-1-oxyd, Isatogen $C_8H_5O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N(O) \end{smallmatrix} \diagup CH$.

Bezifferung der von Isatogen abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. in nebenstehendem Schema.

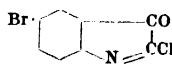


2-Chlor-3-oxo-indolenin, Isatinchlorid $C_8H_4ONCl = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \diagup CCl$

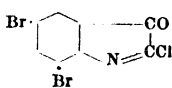
(S. 302). Gibt beim Kochen mit 1-Oxo-hydrinden in Benzol [Inden-(2)]-[indol-(2)]-indigo (S. 425) (FELIX, FRIEDLAENDER, M. 31, 60; KALLE & Co., D. R. P. 227862; C. 1910 II, 1641; *Frdl.* 10, 547). Liefert beim Umsetzen mit Methylanilin in Benzol 2-Methylanilino-3-oxo-indolenin (Syst. No. 3427) (PUMMERER, B. 44, 345). Kondensiert sich mit Anthranilsäure in warmem Benzol oder Xylol zu 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4)

(Syst. No. 3598) (FR., ROSHEDESTWENSKY, B. 48, 1846; BASF, D. R. P. 287373; C. 1915 II, 933; *Frdl.* 12, 261); reagiert anscheinend analog mit $\frac{1}{2}$ Mol Benzidin-dicarbonensäure-(3.3') (BASF, D. R. P. 287373). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit Perimidin (Syst. No. 3486) bzw. Thion-dihydroperimidin $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} \diagup CS$ (Syst. No. 3570) in Benzol: BASF, D. R. P. 252772; C. 1912 II, 1794; *Frdl.* 11, 315.

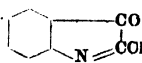
2-Chlor-5-brom-3-oxo-indolenin, 5-Brom-isatinchlorid $C_8H_3ONClBr$, s. nebenstehende Formel (S. 302). Gibt mit Oxindol in Benzol [5-Brom-indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo (WAHL, BAGARD, Bl. [4] 9, 56).



2-Chlor-5.7-dibrom-3-oxo-indolenin, 5.7-Dibrom-isatinchlorid $C_8H_2ONClBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 5.7-Dibrom-isatin mit Phosphorpentachlorid in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 237199; C. 1911 II, 499; *Frdl.* 10, 524). — Nicht isoliert. — Gibt in Benzol-Lösung mit α -Naphthol [Naphthalin-(2)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3228), mit α -Anthrol [Anthracen-(2)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3231) (B. & Co., D. R. P. 237199). Liefert mit Acenaphthenon in heißem Benzol [Acenaphthen-(1)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3230) (B. & Co., D. R. P. 237819; C. 1911 II, 922; *Frdl.* 10, 543). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit 4-Oxy-acenaphthen: B. & Co., D. R. P. 237266; C. 1911 II, 499; *Frdl.* 10, 544; mit Carbazol: B. & Co., D. R. P. 247321; C. 1912 II, 168; *Frdl.* 11, 313. Beim Kochen mit Oxindol in Benzol entsteht [5.7-Dibrom-indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, C. r. 156, 1385; Bl. [4] 15, 334). Bei der Kondensation mit 3-Phenyl-isoxazolon-(5) in Benzol erhält man [5.7-Dibrom-indol-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo (Syst. No. 4571) (A. MEYER, Bl. [4] 13, 996).



2-Chlor-5-nitro-3-oxo-indolenin, 5-Nitro-isatinchlorid $O_2N \cdot C_8H_3O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 5-Nitro-isatin mit Phosphorpentachlorid (A. MEYER, Bl. [4] 13, 997). — Nicht isoliert. — Gibt beim Kochen mit Oxindol in Benzol [5-Nitro-indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, C. r. 156, 1385; Bl. [4] 15, 335). Kondensiert sich mit 3-Phenyl-isoxazolon-(5) zu [5-Nitro-indol-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo (Syst. No. 4571) (M).

2. Oxo-Verbindungen C_9H_7ON .1. 4-Oxo-1.4-dihydro-chinolin, Chinolon-(4), γ -Chinolon (Kynurin)

$C_9H_7ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot CH \\ \diagdown NH \cdot CH \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 4-Oxy-chinolin, S. 220.

N-Methyl- γ -chinolon, N-Methyl-kynurin $C_{10}H_9ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO-CH \\ \diagdown N(CH_3) \cdot CH \end{smallmatrix}$ (S. 304).

Identisch mit Echinopsin (SPÄTH, KOLBE, M. 43 [1922], 469). — V. In den Samen von

Echinops-Arten (GRESHOFF, *R.* 19, 360). — Nadeln (aus Benzol), Krystalle mit 1 H₂O (aus Wasser). F: 152° (G.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und heißem Benzol (G.). Löst sich in ca. 600 Tln. Äther von 15°, in 60 Tln. Wasser von 15°, in 6 Tln. siedendem Wasser (G.). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rote Färbung (G.). — Verbindung mit Jod. Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 135° (G.). — C₁₀H₉ON + HCl + 2 H₂O. Krystalle (aus Wasser) (G.). — Sulfat. Nadeln mit 2 bzw. 8 H₂O (G.). — C₁₀H₉ON + HNO₃ + 3 H₂O (G.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle. F: 204° (G.). Leicht löslich in Wasser. — 2 C₁₀H₉ON + 2 HI + HgI₂. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 178° (G.). — Pikrat. Gelbe Krystalle. F: ca. 215° (G.).

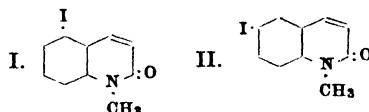
2. 2-Oxo-1,2-dihydro-chinolin, Chinolon-(2), α-Chinolon (Carbostyryl)

C₉H₇ON = C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-chinolin, S. 219.

N-Methyl-α-chinolon, N-Methyl-carbostyryl C₁₀H₉ON = C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH=CH} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ (S. 304). B. Aus 2-Methoxy-chinolin bei langem Aufbewahren, bei Einw. von Sonnenlicht, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad oder bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (H. MEYER, BEER, *M.* 34, 1178). Aus N-Methyl-chinoliniummethylsulfat bei der elektrolytischen Oxydation an einer Eisen-Anode in alkal. Lösung bei Gegenwart von Kaliumferricyanid (O. FISCHER, NEUNDLINGER, *B.* 46, 2546) sowie bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 103, 1977). — F: 74° (P., R.). — Zur Überführung in 2-Chlor-chinolin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid vgl. P., R.; F., GUTMANN, *J. pr.* [2] 93, 379. Liefert beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf 80—100° die Verbindung C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH=CH} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{:N(CH}_3\text{)}_2\text{Cl} \end{matrix}$ (S. 318) (BAYER & Co., D. R. P. 269894; *C.* 1914 I, 721; *Frdl.* 11, 269).

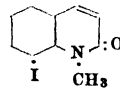
N-Äthyl-α-chinolon, N-Äthyl-carbostyryl C₁₁H₁₁ON = C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH=CH} \\ \text{N(C}_2\text{H}_5\text{)} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ (S. 306). F: 54° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] 98, 221).

1-Methyl-5-jod-chinolon-(2), 1-Methyl-5-jod-carbostyryl C₁₀H₈ONI, Formel I. B. Bei Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung auf 5-Jod-chinolin-jodmethylat (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* 396, 69). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 172°.

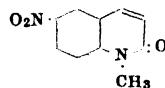


1-Methyl-6-jod-chinolon-(2), 1-Methyl-6-jod-carbostyryl C₁₀H₈ONI, Formel II. B. Bei Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung auf 6-Jod-chinolin-jodmethylat (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* 396, 72). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 129°.

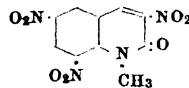
1-Methyl-8-jod-chinolon-(2), 1-Methyl-8-jod-carbostyryl C₁₀H₈ONI, s. nebenstehende Formel. B. Bei Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung auf 8-Jod-chinolin-jodmethylat (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* 396, 59). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 168°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.



1-Methyl-6-nitro-chinolon-(2), 1-Methyl-6-nitro-carbostyryl C₁₀H₈O₂N₂, s. nebenstehende Formel (S. 309). F: 226° (O. FISCHER, GUTMANN, *J. pr.* [2] 93, 381). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in p-Dichlor-benzol auf 150° 2-Chlor-6-nitro-chinolin.



1-Methyl-3,6,8-trinitro-chinolon-(2), 1-Methyl-3,6,8-trinitro-carbostyryl C₁₀H₅O₇N₄, s. nebenstehende Formel (S. 310). F: 213° (KAUFMANN, PETHOU DE PETHER, *B.* 50, 342). — Gibt bei der Oxydation mit heißer Kaliumpermanganat-Lösung 3,5-Dinitro-2-methylamino-benzoesäure.


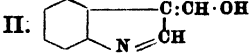


3. 1-Oxo-1,2-dihydro-isochinolin, Isochinolon-(1) (Isocarbostyryl)

C₉H₇ON = C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Oxy-isochinolin, S. 223.

2-Methyl-isochinolon-(1), N-Methyl-isocarbostyryl C₁₀H₉ON = C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ (S. 311). B. Aus dem Jodmethylat des [Chinoly-(2)]-[isochinoly-(1)]-ketons (Syst. No. 3576)

durch Einw. von Silbersulfat und Behandeln des entstandenen Sulfats mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (VONGERICHTEN, HOMANN, B. 45, 3451). — Krystalle (aus Ligroin). F: 39—40°.

4. **3-Formyl-indol, Indol-aldehyd - (3), β -Indolaldehyd** bzw. I.  II. 
3-Oxymethylen-indolenin C_8H_7ON , Formel I bzw. II (S. 313).

B. In geringer Menge neben N-Formyl-indol bei Einw. von Ameisensäureisooamylester auf Indolylmagnesiumjodid in Äther (ALESSANDRI, R. A. L. [5] 24 II, 195; A. PASSERINI, G. 51 I, 272); die Ausbeute erhöht sich wesentlich, wenn man die Umsetzung in Anisol vornimmt (MAJIMA, KOTAKE, B. 55 [1922], 3861). — Gibt mit 2 Mol 5-Chlor-2-methyl-indol in Alkohol bei Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure [Indolyl-(3)]-bis-[5-chlor-2-methyl-indolyl-(3)]-methan (Syst. No. 3820) (ELLINGER, FLAMAND, H. 78, 370). — Über Farbreaktionen vgl. HOMER, Biochem. J. 7, 124.

Oxim $C_8H_7ON_2 = C_8H_6 \begin{smallmatrix} \diagup C(CH:N\cdot OH) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} \equiv CH$. Blättchen. F: 197—200° (PSCHORR, HOPPE, B. 43, 2549). — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 1-Acetyl-3-cyan-indol.

3. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_9ON$.

1. **5-Oxo-3-phenyl- Δ^2 -pyrrolin, 3-Phenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5)** $C_{10}H_9ON = H_2C \begin{smallmatrix} \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot \dot{C}H \end{smallmatrix}$

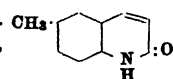
1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{16}H_{13}ON = H_2C \begin{smallmatrix} \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \dot{C}H \end{smallmatrix}$. B. Beim Kochen von Phenacylanilin mit Malonester oder Acetondicarbonsäurediäthylester (ALMSTRÖM, A. 411, 373). Aus 1.4-Diphenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) oder mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung (A., A. 411, 372). Aus 1.3-Diphenyl-4-benzoyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—150° (A.). — Tafeln (aus Eisessig). F: 169—170°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Unlöslich in Natronlauge. — Reduziert Permanganat in Aceton-Lösung. Wird durch Chromtrioxyd in Eisessig zu Phenylmaleinsäureanil (S. 406) oxydiert. Gibt mit Brom in warmem Eisessig 1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 100° 5-Chlor-1.3-diphenyl-pyrrol. Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser entsteht Phenylchlor-maleinsäureanil (S. 406). — Die Aceton-Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge erst grün, dann blau; beim Ansäuern schlägt die Farbe in Hellrot um.

1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{16}H_{13}ONBr = H_2C \begin{smallmatrix} \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4Br) \cdot \dot{C}H \end{smallmatrix}$. B. Bei Einw. von 1 Mol Brom auf 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) in warmem Eisessig (ALMSTRÖM, A. 411, 374). — Schuppen (aus Eisessig). F: 207—209°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. — Reduziert Permanganat in Aceton-Lösung. Wird durch Chromtrioxyd in Eisessig zu Phenylmaleinsäure-[4-brom-anil] (S. 406) oxydiert. Gibt beim Kochen mit Brom in Eisessig und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser Phenylbrommaleinsäure-[4-brom-anil]. Beim Erhitzen mit Brom im Rohr auf 100° entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{11}ONBr_4$ (s. u.). — Gibt mit Natronlauge die gleiche Farbreaktion wie die vorangehende Verbindung.

Verbindung $C_{16}H_{11}ONBr_4$. B. Beim Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) mit Brom im Rohr auf 100° (ALMSTRÖM, A. 411, 381). — Gelb. F: 237° (Zers.). Fast unlöslich in Eisessig, Benzol und Wasser. — Spaltet beim Kochen mit Wasser kein Brom ab.

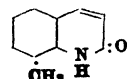
1- β -Naphthyl-3-phenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{20}H_{15}ON = H_2C \begin{smallmatrix} \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot \dot{C}H \end{smallmatrix}$. B. Beim Erhitzen von 1- β -Naphthyl-4-phenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) mit verd. Schwefelsäure (ALMSTRÖM, A. 411, 371). — Grünlichgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 184—185°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. — Reduziert Permanganat und addiert Brom.

2. **2-Oxo-6-methyl-1,2-dihydro-chinolin, 6-Methyl-chinolon-(2) (6-Methyl-carbostyryl)** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-6-methyl-chinolin, S. 224.



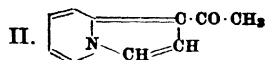
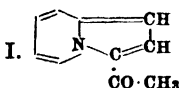
1.6-Dimethyl-chinolon-(2), 1.6-Dimethyl-carbostyryl $C_{11}H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH=CH \\ N(CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix}$ (S. 315). B. Zur Bildung aus 1.6-Dimethyl-chinoliniumjodid vgl. O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] 93, 379. Entsteht aus 1.6-Dimethyl-chinoliniummethylsulfat durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in Kalilauge (SPÄTH, *M.* 40, 122) sowie bei der elektrolytischen Oxydation an einer Eisen-Anode in alkal. Lösung bei Gegenwart von Kaliumferricyanid (NEUNDLINGER, CHUR, *J. pr.* [2] 89, 477). — Nadeln (aus Petroläther). F: 90° (N., CH.). Kp₁₅: 203—204° (Sp.). — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 220—240° 2-Oxy-6-methyl-chinolin (Sp., *M.* 40, 31). Zur Überführung in 2-Chlor-6-methyl-chinolin durch Phosphorpentachlorid vgl. a. Sp.; F., G.

3. **2-Oxo-8-methyl-1,2-dihydro-chinolin, 8-Methyl-chinolon-(2) (8-Methyl-carbostyryl)** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-8-methyl-chinolin, S. 224.



1.8-Dimethyl-chinolon-(2), 1.8-Dimethyl-carbostyryl $C_{11}H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH=CH \\ N(CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix}$ (S. 315). B. Aus 1.8-Dimethyl-chinoliniummethylsulfat durch Behandeln mit Kaliumferricyanid und Kalilauge (SPÄTH, *M.* 40, 124) oder durch elektrolytische Oxydation an einer Eisen-Anode in alkal. Lösung bei Gegenwart von Kaliumferricyanid (NEUNDLINGER, CHUR, *J. pr.* [2] 89, 475). — Fast farblose Blättchen (aus Petroläther). F: 100° (N., CH.), 92—93° (Sp., *M.* 40, 124). Kp: ca. 330° (N., CH.); Kp₁₅: 198—198,5° (Sp., *M.* 40, 124). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (N., CH.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 235—240° 2-Oxy-8-methyl-chinolin (Sp., *M.* 40, 30).

4. **1-Acetyl-pyrrocolin, 1-Acetyl-indolizin** $C_{10}H_9ON$, Formel I. Zur Konstitution vgl. SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* 46, 1073; TSCITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* 62 [1929], 1068. — B. Beim Kochen von Pyrrocolin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHOLTZ, *B.* 45, 1724). — Gelbes Öl. Kp: 238° (geringe Zers.); Kp₁₅: 195° (SCH.). — Wird an der Luft allmählich grün, dann blau. Bleibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unverändert. Gibt beim Behandeln mit Benzaldehyd und wäßrig-alkoholischer Natronlauge 1-Cinnamoyl-pyrrocolin (SCH.).

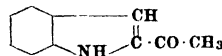


1068. — B. Beim Kochen von Pyrrocolin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHOLTZ, *B.* 45, 1724). — Gelbes Öl. Kp: 238° (geringe Zers.); Kp₁₅: 195° (SCH.). — Wird an der Luft allmählich grün, dann blau. Bleibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unverändert. Gibt beim Behandeln mit Benzaldehyd und wäßrig-alkoholischer Natronlauge 1-Cinnamoyl-pyrrocolin (SCH.).

5. **Derivat des 1(oder 3) - Acetyl - pyrrocolins** $C_{10}H_9ON$, Formel I oder II.

α -Nitro-1(oder 3)-acetyl-pyrrocolin, α -Nitro-1(oder 3)-acetyl-indolizin $C_{10}H_8O_3N_2 = NC_8H_7(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* 46, 1072; TSCITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* 62 [1929], 1069. — B. Beim Behandeln von 1.3-Diacetyl-indolizin (Picolid, S. 409) mit Salpetersäure in Essigsäure bei Zimmertemperatur (SCHOLTZ, *B.* 45, 1722). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 196° (SCH.). Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Pyridin und heißem Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

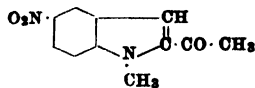
6. **2-Acetyl-indol, Methyl-[indolyl-(2)]-keton** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel.



1-Methyl-2-acetyl-indol $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH=CH \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von Diacetyl-mono-methylphenylhydrazon mit verd. Salzsäure (DIELS, KÖLLISCH, *B.* 44, 266). — Blättchen (aus Petroläther), Nadeln (aus Wasser). F: 72°. Ist anscheinend unzersetzt destillierbar. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Petroläther. — Pikrat $C_{11}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 117°.

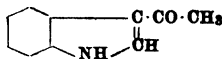
Phenylhydrazon $C_{17}H_{15}N_3 = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH=CH \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118° (DIELS, KÖLLISCH, *B.* 44, 267).

1-Methyl-5-nitro-2-acetyl-indol $C_{11}H_9O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Diacetyl-mono-[methyl-4-nitro-phenylhydrazon] mit konz. Schwefelsäure unterhalb 35° (DRELS, DÜBST, *B.* 47, 288). Bei Einw. von Äthylnitrat und konz. Schwefelsäure auf 1-Methyl-2-acetyl-indol unter Kühlung (D., D., *B.* 47, 287). — Braune Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer (aus Eisessig oder Methyläthylketon). *F.*: 199° bis 200° . Unlöslich in Petroläther und Äther, schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, leicht löslich in Chloroform. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig + rauchender Salzsäure eine Verbindung $C_{11}H_{13}ON_2Cl$ (s. u.), mit Zinkstaub und Salmiak in Äther 1-Methyl-5-amino-2-acetyl-indol.



Verbindung $C_{11}H_{13}ON_2Cl$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Methyl-5-nitro-2-acetyl-indol mit Zinnchlorür in Eisessig + rauchender Salzsäure (DRELS, DÜBST, *B.* 47, 288). — Olivbraune Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer (aus 50%iger Essigsäure). *F.*: 165° . Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in Benzol und Aceton, sehr leicht in Alkohol und Eisessig.

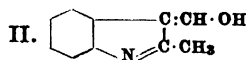
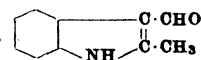
7. 3-Acetyl-indol, Methyl-[indolyl-(3)]-keton $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel (*S.* 316). *B.* Bei Einw. von Acetylchlorid auf Indolylmagnesiumjodid in Äther unter Kühlung (ODDO, SESSA, *G.* 41 I, 237). — Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol. Löslich in warmer Kalilauge. — Pikrat. Gelbrote Krystalle (aus Benzin). Sintert bei 172° , schmilzt bei 183° .



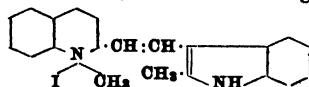
Phenylhydrazon $C_{16}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot C[C(CH_3)_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_5] \cdot CH$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Acetyl-indol mit essigsauerm Phenylhydrazin in verd. Alkohol (ODDO, SESSA, *G.* 41 I, 238). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 118° .

1.3-Diacetyl-indol $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot C[C(CH_3)_2 : N(CO \cdot CH_3)] \cdot CH$ (*S.* 316). *B.* In geringer Menge neben 3-Acetyl-indol beim Behandeln von Indolylmagnesiumjodid mit Acetylchlorid in Äther (ODDO, SESSA, *G.* 41 I, 239). — *F.*: 146° .

8. 2-Methyl-3-formyl-indol, 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) bzw. **2-Methyl-3-oxymethylen-indolenin** $C_{10}H_9ON$, Formel I bzw. II (*S.* 316). *B.* Zur Bildung beim Erhitzen von 2-Methyl-indol mit Chloroform und wäßrig-alkoholischer Kalilauge vgl. ELLINGER, MATSUOKA, *H.* 91, 49. Entsteht in guter Ausbeute beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 2-Methyl-indol, wasserfreier Blausäure und Zinkchlorid in Äther und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BARGER, EWINS, *Biochem. J.* 11, 59). In geringer Menge neben 1-Formyl-2-methyl-indol bei Einw. von Ameisensäureisooamylester auf [2-Methyl-indolyl-(1oder3)]-magnesiumjodid (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 II, 195; A., PASSERINI, *G.* 51 I, 270). In sehr geringer Menge beim Erhitzen von 1-Formyl-2-methyl-indol auf 200 – 210° bei Gegenwart von Zinkchlorid (A., P., *G.* 51 I, 271). Bei der Oxydation von α -Amino- β -[2-methyl-indolyl-(3)]-propionsäure mit Eisenchlorid in heißer wäßriger Lösung (ELL., M., *H.* 91, 54). — Prismen und Würfel (aus Benzol). *F.*: 198° (ELL., M.), 199 – 200° (A., P.), 202 – 203° (B., Ew.). Sublimiert beim Erhitzen unter vermindertem Druck (B., Ew.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton 2-Methyl-indol-carbonsäure-(3) (A.; A., P.). Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure das Sulfat des [2-Methyl-indolyl-(3)]-[2-methyl-indoleninyliden-(3)]-methans (Syst. No. 3490) (ELLINGER, FLAMAND, *H.* 71, 9; vgl. KÖNIG, *J. pr.* [2] 84, 211; SCHOLTZ, *B.* 46, 2539; H. FISCHER, PISTOR, *B.* 56 [1923], 2316). Beim Erhitzen mit Hippursäure, Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht die Verbindung $HN \cdot C[C(CH_3)_2 : C \cdot CH : C \cdot N : C \cdot C_6H_5]$ (Syst. No. 4555) (ELL., MATSUOKA, *H.* 91, 50; O=C—O).



B., Ew.). Bei der Kondensation mit 2-Methyl-indol erhält man Tris-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (Syst. No. 3820) (ELL., FL., *H.* 71, 13; vgl. F., P., *B.* 56, 2315). Die Umsetzung mit Chinaldin-jodmethylat in siedendem Methanol bei Gegenwart von Piperidin führt zu [2-Methyl-indol-(3)]-[1-methyl-chinolin-(2)]-dimethincyanin-jodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3491); reagiert analog mit Lepidin-jodmethylat (KÖNIG, *J. pr.* [2] 85, 519).



Oxim $C_{10}H_9ON_2 = HNC_6H_4(CH_3) \cdot CH : N \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Pyridin (KÖNIG, *J. pr.* [2] 84, 213) oder wäßrig-alkoholischer Natriumcarbonat-Lösung (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 23 II, 96). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin + Essigester). *F.*: 154° (K.), 153° (A., A.).

Phenylhydrazon $C_{16}H_{15}N_3 = HNC_6H_4(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt das Hydrobromid des [2-Methyl-indolyl-(3)]-[2-methyl-indoleninyliden-(3)]-methans (Syst. No. 3490) mit Phenylhydrazin (König, *J. pr.* [2] 84, 216). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 201°.

1.2-Dimethyl-3-formyl-indol, 1.2-Dimethyl-indol-aldehyd-(3) $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C(CHO) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 23 II, 95). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). *F*: 129°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 1.2-Dimethyl-indol-carbonsäure-(3).

Oxim $C_{11}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot NC_6H_4(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 1.2-Dimethyl-indol-aldehyd-(3) mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in verd. Alkohol (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 23 II, 96). — Nadeln (aus Benzol). *F*: 171°.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{15}N_3 = CH_3 \cdot NC_6H_4(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2-Dimethyl-indol-aldehyd-(3) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 23 II, 95). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 154° (Zers.).

4. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$.

1. **5-Oxo-3-p-tolyl- Δ^2 -pyrrolin, 3-p-Tolyl- Δ^2 -pyrrolon-(5)** $C_{11}H_{11}ON =$

$$\begin{array}{c} H_2C - C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CH \end{array}$$

1-Phenyl-3-p-tolyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{17}H_{15}ON =$

$$\begin{array}{c} H_2C - C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \end{array}$$
 B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-p-tolyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) oder von 1-Phenyl-4-p-tolyl-3-benzoyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) mit ca. 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ALMSTRÖM, *A.* 411, 366). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). *F*: 215—217°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Ligroin. — Reduziert Permanganat in Aceton-Lösung. Addiert in Eisessig-Lösung Brom. — Die Lösung in Aceton wird auf Zusatz von Natronlauge erst grün, dann hellblau.

2. **2-Oxo-3-methyl-4-phenyl- Δ^4 -pyrrolin, 3-Methyl-4-phenyl- Δ^4 -pyrrolon-(2)** $C_{11}H_{11}ON =$

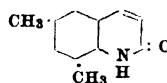
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - CH \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot NH \cdot CO \end{array}$$

3-Methyl-1.4-diphenyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) $C_{17}H_{15}ON =$

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - CH \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$$

B. Beim Erhitzen von 1.4-Diphenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung, neben 3-Methyl-1.4-diphenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) (ALMSTRÖM, *A.* 416, 282). Aus der letztgenannten Verbindung durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad (*A.*, *A.* 416, 284). Bei Einw. von Dimethylsulfat auf 1.4-Diphenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) in Natronlauge, neben 2-Methoxy-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol (Syst. No. 3239) (*A.*, *A.* 416, 286). — Nadeln (aus Methanol). *F*: 113—114°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Methanol und Alkohol. — Reduziert Permanganat in Aceton-Lösung langsam. Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig Methylphenylmaleinsäureanil (Syst. No. 3222). Addiert Brom in Eisessig.

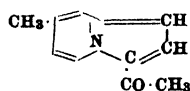
3. **2-Oxo-6.8-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin, 6.8-Dimethyl-chinolon-(2) (6.8-Dimethyl-carbostyryl)** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin, S. 225.



1.6.8-Trimethyl-chinolon-(2), 1.6.8-Trimethyl-carbostyryl $C_{14}H_{13}ON =$

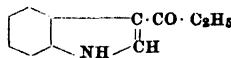
$$(CH_3)_2C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CH=CH \\ N(CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix} >$$
 B. Man behandelt 6.8-Dimethyl-chinolin mit Dimethylsulfat und läßt auf das Reaktionsprodukt in alkal. Lösung Kaliumferricyanid einwirken (SPÄTH, *M.* 40, 112). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Äther). *F*: 71—72°. *Kp*₁₆: 217—220°. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 135—140° 2-Chlor-6.8-dimethyl-chinolin; bei Gegenwart von überschüssigem Phosphorpentachlorid und anhalten dem Erhitzen entsteht 2,2-Dichlor-6.8-dimethyl-chinolin.

4. **5-Methyl-1-acetyl-pyrrocolin, 5-Methyl-1-acetyl-indolizin** („Acetylmethylpyrindol“) $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 5-Methyl-pyrrocolin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHOLTZ, *Ar.* 251, 677). — Gelbes Öl. Kp_{20} : 196—197°. Wird an der Luft allmählich dunkler.



Phenylhydrazon $C_{17}H_{17}N_3 = NC_6H_5 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Phenylhydrazin in Eisessig (SCHOLTZ, *Ar.* 251, 678). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

5. **3-Propionyl-indol, Äthyl-[indolyl-(3)]-keton** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Umsetzen von Indolylmagnesiumjodid mit Propionylchlorid in Äther (ODDO, *SESSA*, *G.* 41 I, 240). — Krystalle (aus Benzol). F: 157—158°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Petroläther. — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Indol-carbonsäure-(3).

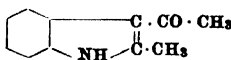


Oxim $C_{11}H_{11}ON_2 = HNC_6H_5 \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$. B. Beim Kochen von 3-Propionylindol mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in verd. Alkohol (ODDO, *SESSA*, *G.* 41 I, 241). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 120—122°.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{17}N_3 = HNC_6H_5 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus 3-Propionylindol und Phenylhydrazin-acetat in verd. Alkohol (ODDO, *SESSA*, *G.* 41 I, 241). — Rote Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 109—110°.

1.3-Dipropionyl-indol $C_{14}H_{15}O_2N = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} C(CO \cdot C_2H_5) \\ N(CO \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} \right\rangle CH$. B. In geringer Menge neben 3-Propionylindol beim Umsetzen von Indolylmagnesiumjodid mit Propionylchlorid in Äther (ODDO, *SESSA*, *G.* 41 I, 241). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 128—130°.

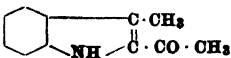
6. **2-Methyl-3-acetyl-indol** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel (*S.* 317). B. Beim Umsetzen von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumbromid mit Acetylchlorid in Äther (ODDO, *G.* 43 II, 198; SALWAY, *Soc.* 103, 355). Neben 2-Methyl-3-chloracetyl-indol bei Einw. von Chloracetylchlorid auf [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumjodid (*S.*, *Soc.* 103, 354). — Tafeln (aus Chloroform), Nadeln (aus Alkohol oder Benzin). F: 196° (O.), 197° (S.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform (O.; S.). Löslich in Salzsäure (O.). — Ist beständig gegen heiße Alkalilaugen (O.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe (O.). Fällungen mit anorganischen Verbindungen: O. — $C_{11}H_{11}ON + HCl$. Körniges Pulver. Wird an der Luft leicht hydrolysiert (O.). — $C_{11}H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag. F: 158° (Zers.) (O.). Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Alkohol und Wasser zersetzt. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Flocken. F: 195° (Zers.) (O.). Wird durch Wasser leicht hydrolysiert.



Oxim $C_{11}H_{11}ON_2 = HNC_6H_5 \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 199° (Zers.) (SALWAY, *Soc.* 103, 355).

2-Methyl-3-chloracetyl-indol $C_{11}H_{10}ONCl = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} C(CO \cdot CH_2Cl) \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle C \cdot CH_3$. B. Beim Umsetzen von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumbromid mit Chloracetylchlorid in Äther (SALWAY, *Soc.* 103, 355). Neben 2-Methyl-3-acetyl-indol bei Einw. von Chloracetylchlorid auf [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumjodid in Äther (*S.*, *Soc.* 103, 354). — Nadeln (aus Essigester). F: 220°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leichter in Alkohol und Essigester. — Liefert mit Dimethylamin in Alkohol bei 100° 2-Methyl-3-dimethylaminoacetyl-indol und die Verbindung $\left[HN \left\langle \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ C(CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle C \cdot CO \cdot CH_2 \right]_2 N(CH_3)_2 Cl$ (Syst. No. 3427).

7. **3-Methyl-2-acetyl-indol, 2-Acetyl-skatol** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel (*S.* 317). B. Neben geringen Mengen N-Acetyl-skatol aus [3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumbromid und Acetylchlorid auf dem Wasserbad (ODDO, *G.* 43 II, 202). — Nadeln (aus Petroläther). F: 146,5°. — Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Fällungen mit anorganischen Stoffen: O. — $2C_{11}H_{11}ON + HCl$. Gelbe Krystalle. Löslich in Äther. Wird an der Luft hydrolysiert. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver.



5. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{13}ON$.

1. **2-Oxo-3-äthyl-4-phenyl- Δ^4 -pyrrolin, 3-Äthyl-4-phenyl- Δ^4 -pyrrolon-(2)** $C_{12}H_{13}ON =$
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} CH \cdot C_2H_5 \\ | \quad \quad | \\ HC \cdot NH \cdot CO \end{array}$$

3-Äthyl-1.4-diphenyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) $C_{18}H_{17}ON =$
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} CH \cdot C_2H_5 \\ | \quad \quad | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} \quad B.$$

Aus 1.4-Diphenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) durch Erhitzen mit Äthyljodid und verd. Natronlauge auf 125° oder durch Behandeln mit Diäthylsulfat und verd. Natronlauge (ALMSTEDT, A. 418, 287). — Tafeln (aus Alkohol). F: 118—119°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton. — Gibt beim Erwärmen mit Chromtrioxyd in Eisessig Äthylphenylmaleinsäure-anil (Syst. No. 3222).

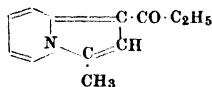
2. **3-Oxo-2.2-dimethyl-5-phenyl- Δ^4 -pyrrolin, 2.2-Dimethyl-5-phenyl- Δ^4 -pyrrolon-(3)** $C_{11}H_{13}ON =$
$$\begin{array}{c} HC \text{---} CO \\ | \quad \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$$

1.2.2-Trimethyl-5-phenyl- Δ^4 -pyrrolon-(3) $C_{13}H_{15}ON =$
$$\begin{array}{c} HC \text{---} CO \\ | \quad \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \end{array} \quad B.$$

Beim Kochen von $[\alpha$ -(Methyl-benzoyl-amino)-isobutyryl]-malonsäuredimethylester mit Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, B. 46, 1357). — Tafeln (aus Ligroin). F: 100°; Kp_{760} : 346° bis 347° (korr.; Zers.) (G., B. 46, 1358). Leicht löslich in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln (G., B. 46, 1358). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Alkohol 1.2.2-Trimethyl-5-phenyl-pyrrolidon-(3) (G., B. 47, 2924). — Pikrat. Nadeln. F: 147° (G., B. 46, 1358).

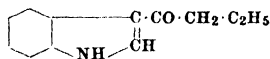
1-Äthyl-2.2-dimethyl-5-phenyl- Δ^4 -pyrrolon-(3) $C_{14}H_{17}ON =$
$$\begin{array}{c} HC \text{---} CO \\ | \quad \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \end{array} \quad B.$$
 Beim Kochen von $[\alpha$ -(Äthyl-benzoyl-amino)-isobutyryl]-malonsäuredimethylester mit Jodwasserstoffsäure (IMMENDÖRFER, B. 48, 612). — Prismen (aus Ligroin). F: 50°. — Hydrojodid. Krystalle (aus Essigester). F: 170°. Färbt sich rasch gelb. — Pikrat $C_{14}H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln. F: 145—146°.

3. **1-Methyl-3-propionyl-pyrrocolin, 1-Methyl-3-propionyl-indolizin** $C_{12}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, B. 62 [1929], 1071; 63 [1930], 470. — B. Beim Erhitzen von α -Picolin mit Propionsäureanhydrid im Rohr auf 220° (SCHOLTZ, FRAUDE, B. 46, 1081). — Nadeln (aus Wasser). F: 86°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in verd. Säuren. — Entfärbt Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung augenblicklich.



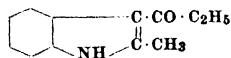
Semicarbazon $C_{12}H_{15}ON_4 = NC_6H_5(CH_3) \cdot C(C_2H_5) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 1-Methyl-3-propionyl-pyrrocolin und Semicarbazid-hydrochlorid bei Gegenwart von Kaliumacetat in Alkohol (SCHOLTZ, FRAUDE, B. 46, 1082). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201°.

4. **3-Butyryl-indol, Propyl-[indolyl-(3)]-keton** $C_{12}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von Indolylmagnesiumjodid mit Butyrylchlorid in Äther (ODDO, SESSA, G. 41 I, 243). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 169°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Petroläther. — Ist beständig gegen siedende Alkalien.

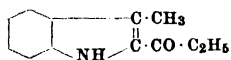


Phenylhydrazon $C_{15}H_{15}N_3 = HNC_6H_5 \cdot C(C_2H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 107° (ODDO, SESSA, G. 41 I, 243).

5. **2-Methyl-3-propionyl-indol, 3-Methyl-2-propionyl-indol** $C_{12}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumbromid mit Propionylchlorid (ODDO, G. 43 II, 208). — Krystalle (aus Benzol). F: 194°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung 2-Acetamino-benzoesäure.



6. **3-Methyl-2-propionyl-indol, 2-Propionyl-skatol** $C_{13}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Neben 1-Propionyl-3-methyl-indol beim Erwärmen von [3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumbromid mit Propionylchlorid (ODDO, G. 43 II, 207). — F: 161°. — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Indol-carbonsäure-(3).



6. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{16}ON$.

1. **3-Oxo-2,2-dimethyl-5-m-tolyl- Δ^4 -pyrrolin, 2,2-Dimethyl-5-m-tolyl- Δ^4 -pyrrolon-(3)** $C_{13}H_{16}ON =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$

1.2.2-Trimethyl-5-m-tolyl- Δ^4 -pyrrolon-(3) $C_{14}H_{17}ON =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$

B. Beim Kochen von [α -(Methyl-m-toluy-amin)-isobutyryl]-malonsäuredimethylester mit Jodwasserstoffsäure (IMMENDÖRFER, B. 48, 615). — Plättchen (aus Ligroin). F: 83°. — Pikrat $C_{14}H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln. F: 154°.

2. **3-Oxo-2,2-dimethyl-5-p-tolyl- Δ^4 -pyrrolin, 2,2-Dimethyl-5-p-tolyl- Δ^4 -pyrrolon-(3)** $C_{13}H_{16}ON =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$

1.2.2-Trimethyl-5-p-tolyl- Δ^4 -pyrrolon-(3) $C_{14}H_{17}ON =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$

B. Beim Kochen von [α -(Methyl-p-toluy-amin)-isobutyryl]-malonsäuredimethylester mit Jodwasserstoffsäure (IMMENDÖRFER, B. 48, 614). — Platten. F: 125°. — Pikrat $C_{14}H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. F: 134,5—136°.

3. **3-Oxo-2-methyl-2-äthyl-5-phenyl- Δ^4 -pyrrolin, 2-Methyl-2-äthyl-5-phenyl- Δ^4 -pyrrolon-(3)** $C_{13}H_{16}ON =$

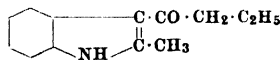
$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array}$$

1.2-Dimethyl-2-äthyl-5-phenyl- Δ^4 -pyrrolon-(3) $C_{14}H_{17}ON =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array}$$

B. Beim Behandeln von [α -(Methyl-benzoyl-amin)- α -methylbutyryl]-malonsäuredimethylester mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) erst in der Kälte, dann in der Siedehitze (IMMENDÖRFER, B. 48, 610). — Nadeln (aus Ligroin). F: 91,5—93°. Schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser. — Hydrojodid. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Chloraurat. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

4. **2-Methyl-3-butyryl-indol** $C_{13}H_{16}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumbromid mit Butyrylchlorid (ODDO, G. 43 II, 210). — Krystalle (aus Benzol). F: 157—158°. Wird an der Luft leicht gelblich. Löslich in Benzin und Alkohol, schwer löslich in Ligroin und Wasser.



7. **3-Oxo-2,2-diäthyl-5-phenyl- Δ^4 -pyrrolin, 2,2-Diäthyl-5-phenyl- Δ^4 -pyrrolon-(3)** $C_{14}H_{17}ON =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$$

1-Methyl-2,2-diäthyl-5-phenyl- Δ^4 -pyrrolon-(3) $C_{15}H_{19}ON =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$$

B. Bei Einw. von Jodwasserstoffsäure auf [α -(Methyl-benzoyl-amin)- α -äthylbutyryl]-malonsäuredimethylester, zum Schluß in der Siedehitze (IMMENDÖRFER, B. 48, 608). — Blätter (aus Äther). F: 138°. — Pikrat. Schmilzt unsharp bei 152°.

8. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{19}ON$.

1. **4-Oxo-2,2-dimethyl-6-styryl-piperidin, 2,2-Dimethyl-6-styryl-piperidon-(4), „Cinnamaldiacetonamin“** $C_{15}H_{19}ON =$

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$

1-Nitroso-2,2-dimethyl-6-styryl-piperidon-(4), „Nitrosocinnamaldiacetonamin“ $C_{15}H_{19}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{HC} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$

B. Beim Behandeln von Cinnamaldiacetonamin mit Natriumnitrit und verd. Säure (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, Soc. 107, 1875). —

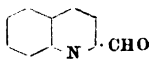
Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 126°. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung unter Ausschluß von Sauerstoff niedrigschmelzendes Isopropyliden-cinnamal-aceton (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 215).

2. **4-Oxo-2.2.6-trimethyl-5-benzal-piperidin, 2.2.6-Trimethyl-5-benzal-piperidon-(4), „Benzalvinylidiacetonamin“** $C_{15}H_{19}ON = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ (S. 321). B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Vinylidiacetonamin und Benzaldehyd und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumcarbonat-Lösung (HARRIES, A. 417, 117, 189; vgl. PAULY, RICHTER, B. 41, 465). — Kp_{15} : 140—142°. — Pikrat $C_{15}H_{19}ON + C_6H_5O_7N_3$. Beginnt bei 150° sich zu zersetzen; F: 192°.

7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_7ON$.

1. **2-Formyl-chinolin, Chinolin-aldehyd-(2)** $C_{10}H_7ON$, s. nebenstehende Formel (S. 322). B. Man erhitzt Chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon mit verd. Salzsäure und 2.4-Dinitro-benzaldehyd unter Druck auf 120—130° und filtriert das entstandene [2.4-Dinitro-benzaldehyd]-phenylhydrazon ab (KAUFMANN, VALLETTE, B. 46, 57). — Tafeln (aus Ligroin). F: 70—71°.

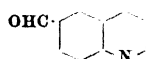


Chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon $C_{16}H_{13}N_3 = NC_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (S. 322). B. Beim Erhitzen des entsprechenden Jodäthylats (s. u.) unter 0,1—0,2 mm Druck (KAUFMANN, VALLETTE, B. 46, 55). — Gelbbraune Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 203° bis 204°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther. — Hydrochlorid. Rote Nadeln. F: ca. 237° (Zers.).

4-Dimethylamino-anil des Chinolin-aldehyd-(2)-hydroxyäthylats $C_{20}H_{23}ON_3 = (HO)(C_6H_5)NC_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$. — Jodid $C_{20}H_{23}N_3 \cdot I$. B. Beim Kochen von Chinaldinjodäthylat mit p-Nitroso-dimethylanilin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Piperidin (KAUFMANN, D. R. P. 243078; C. 1912 I, 619; *Frdl.* 10, 285; K., VALLETTE, B. 45, 1738). Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 200° (Zers.) (K.; K., V.). Unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol mit tiefblauer, schwer löslich in heißem Wasser mit rötlichblauer Farbe (K.). Beim Auflösen in verd. Salzsäure und sofortigen Zugufügen von Phenylhydrazin erhält man das Phenylhydrazon des Chinolin-aldehyd-(2)-jodäthylats; wird Phenylhydrazin erst nach einiger Zeit zugefügt, so entsteht daneben das Phenylhydrazon des Chinolin-aldehyd-(2)-chloräthylats (K., V., B. 45, 1741; 46, 53).

Phenylhydrazon des Chinolin-aldehyd-(2)-hydroxyäthylats $C_{15}H_{13}ON_3 = (HO)(C_6H_5)NC_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Das Chlorid und das Jodid entstehen nebeneinander, wenn man das 4-Dimethylamino-anil des Chinolin-aldehyd-(2)-jodäthylats in verd. Salzsäure auflöst und nach einiger Zeit Phenylhydrazin zufügt (KAUFMANN, VALLETTE, B. 45, 1741; 46, 53). — Chlorid und Jodid geben bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Salzsäure Anilin und eine nach Pfeffer riechende, ölige Base (K., V., B. 46, 54). — Chlorid $C_{15}H_{13}N_3 \cdot Cl$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 180° (Zers.) (K., V., B. 46, 53). Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{15}H_{13}N_3 \cdot I$. Rote Nadeln mit H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 245° (K., V., B. 45, 1741). Schwerer löslich in Wasser als das Chlorid (K., V., B. 46, 53).

2. **6-Formyl-chinolin, Chinolin-aldehyd-(6)** $C_{10}H_7ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 6-Dibrommethyl-chinolin mit Wasser (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 28). — Nadeln mit H_2O (aus Wasser). Schmilzt im Krystallwasser bei 55°, wasserfrei bei 75—76°. — Gibt beim Erwärmen mit Chromschwefelsäure Chinolin-carbonsäure-(6). — $2C_{10}H_7ON + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 244°.



Anil $C_{15}H_{13}N_3 = NC_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(6) mit Anilin-hydrochlorid in Wasser (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 31). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99°.

o-Tolylimid $C_{17}H_{15}N_3 = NC_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(6) mit o-Toluidin-hydrochlorid in Alkohol (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 31). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 97°.

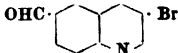
Oxim $C_{10}H_9ON_2 = NC_6H_5 \cdot CH : N \cdot OH$. B. Beim Erhitzen von Chinolin-aldehyd-(6) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 30). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 191°.

Phenylhydrazon $C_{11}H_{11}N_2 = NC_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(6) mit salzsaurem Phenylhydrazin in Eisessig (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 31). — Gelbrote Nadeln mit $1H_2O$ (aus Alkohol). *F.* 185°.

Semicarbason $C_{11}H_{10}ON_4 = NC_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(6) mit salzsaurem Semicarbazid in verd. Alkohol (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 30). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F.* 239°.

Asin $C_{10}H_{11}N_4 = NC_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5N$. *B.* Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(6) mit Hydrazinsulfat in verd. Alkohol (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 29). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.* 261°. Schwer löslich in Alkohol.

Hydroxymethylat $C_{11}H_{11}O_2N = (HO)(CH_2)NC_6H_5 \cdot CHO$. — Jodid $C_{11}H_{10}ON \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Chinolin-aldehyd-(6) mit Methyljodid im Rohr auf 100° (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 32). Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.* 218°. Sehr leicht löslich in Wasser. Liefert bei Einw. von alkal. Kaliumferriacyanid-Lösung 1-Methyl-6-formyl-chinolin-(2).

3-Brom-chinolin-aldehyd-(6) $C_{10}H_7ONBr$, s. nebenstehende Formel.  *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-6-dibrommethyl-chinolin mit Kaliumcarbonat-Lösung im Rohr auf 115—120° (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 34). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.* 139°. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 3-Brom-chinolin-carbonsäure-(6) und 5-Brom-pyridin-dicarbonsäure-(2,3).

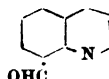
Anil $C_{10}H_{11}N_2Br = NC_6H_5 \cdot Br \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(6) mit Anilin-hydrochlorid in Alkohol (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 36). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.* 124°.

Oxim $C_{10}H_7ON_2Br = NC_6H_5 \cdot Br \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(6) mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 36). — Krystalle (aus Alkohol). *F.* 217°.

Phenylhydrazon $C_{10}H_{11}N_2Br = NC_6H_5 \cdot Br \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(6) mit salzsaurem Phenylhydrazin in Eisessig (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 36). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.* 195°.

Asin $C_{10}H_{11}N_2Br_2 = NC_6H_5 \cdot Br \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5NBr$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(6) mit Hydrazinsulfat in verd. Alkohol (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 36). — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). *F.* 194°.

3. 8-Formyl-chinolin, Chinolin-aldehyd-(8) $C_{10}H_7ON$, s. nebenstehende Formel (*S.* 322). *B.* Zur Bildung aus 8-Brommethyl-chinolin vgl. a. HOWITZ, KÖPKE, A. 396, 39. — Gibt beim Behandeln mit Methylmagnesiumbromid in Äther Methyl-[chinolyl-(8)]-carbinol.



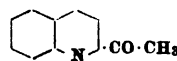
S. 322, Z. 1 v. u. statt „8-Oxymethyl-chinolin beim“ lies „8-Brommethyl-chinolin bei Einw. von alkoh. Kalilauge und nachfolgendem“.

2. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_9ON$.

1. 2-Benzoyl-pyrrol, Phenyl- α -pyrryl-keton $C_{11}H_9ON = \begin{matrix} HC & \text{---} & CH \\ | & & | \\ HC & \text{---} & NH & \text{---} & C & \text{---} & CO & \text{---} & C_6H_5 \end{matrix}$ (*S.* 324). *B.* Beim Umsetzen von Pyrrolmagnesiumjodid in äther. Lösung mit Benzoylchlorid (ODDO, B. 43, 1018; G. 40 II, 362) oder mit Benzoesäureanhydrid (O., DAINOTTI, G. 42 I, 730). — Nadeln (aus Wasser). *F.* 79° (O., D.). *Kp.* 305° (O.).

1-Methyl-2-benzoyl-pyrrol $C_{12}H_{11}ON = \begin{matrix} HC & \text{---} & CH \\ | & & | \\ HC & \text{---} & N(CH_3) & \text{---} & C & \text{---} & CO & \text{---} & C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus N-Methylpyrrol und Benzoylchlorid (HESS, WISSING, B. 47, 1423; vgl. ODDO, B. 47, 2429; G. 44 I, 708). Man läßt Natrium auf 2-Benzoyl-pyrrol in Benzol einwirken und kocht das Reaktionsgemisch mit Oxalsäuredimethylester (TROWOW, ZK. 49, 276; C. 1923 III, 775). — Aromatisch riechendes Öl. *Kp.*₄₇: 299—301° (T.); *Kp.*₂₀: 159—160° (korr.) (H., W.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (H., W.). *D*₄²⁰: 1,1312; *n*_D²⁰: 1,6225 (T.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (H., W.). — Verfärbt sich langsam an der Luft (H., W.).

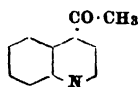
2. 2-Acetyl-chinolin, Methyl-[chinolyl-(2)]-keton $C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von $2\frac{1}{4}$ Mol Methylmagnesiumjodid auf 2-Cyan-chinolin in Benzol + Äther (KAUFMANN, DÄNDLKE, BURKHARDT, B. 46, 2931; K., D. R. P. 282457; C. 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 738). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.* 52°. *Kp.*₁₂: 146—148°; ist mit Wasserdampf flüchtig; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln; riecht jasminartig (K., D., B.).



Oxim $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot OH$. *B.* Aus 2-Acetyl-chinolin und Hydroxylamin-hydrochlorid (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 285637; *C.* 1915 II, 509; *Frdl.* 12, 735). — Gibt bei der Hydrierung in verd. Salzsäure bei Gegenwart von Palladiumschwarz 2-[α -Amino-äthyl]-chinolin. — Hydrochlorid. *F.*: 226°.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{14}N_2 = NC_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Acetyl-chinolin und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (KAUFMANN, DÄNDLKER, BURKHARDT, *B.* 46, 2932). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 154°.

3. 4-Acetyl-chinolin, Methyl-[chinolyl-(4)]-keton $C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 4-Cyan-chinolin in Äther (KAUFMANN, PEYER, KUNKLER, *B.* 45, 3093; KAUF., D. R. P. 276656; *C.* 1914 II, 367; *Frdl.* 11, 979; vgl. KAUF., KU., PEY., *B.* 46, 59). Beim Erhitzen von β -Oxo- β -[chinolyl-(4)]-propionsäureäthylester (Syst. No. 3366) mit 25%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (RABE, PASTERNAK, *B.* 46, 1033; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 268830; *C.* 1914 I, 312; *Frdl.* 11, 980). — $Kp_{0,08}$: 99° (KAUF., KU., PEY.); $Kp_{0,3}$: 106° (unkorr.) (KAUF.); Kp_2 : 138° (KAUF., PEY., KU.); Kp_3 : 153—155° (korr.) (R., PA.). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (KAUF., PEY., KU.; KAUF.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Petroläther und Ligroin, sehr schwer in Wasser (KAUF., PEY., KU.). — Gibt beim Behandeln mit Amylnitrit und Natriumäthylat-Lösung 4-Oximinoacetyl-chinolin (KAUF., KU., PEY., *B.* 46, 62). — $C_{11}H_9ON + HCl$. Prismen (aus absol. Alkohol). *F.*: 200—214° (Zers.) (KAUF., PEY., KU.; KAUF.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_9ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 165—170° (Zers.) (KAUF., PEY., KU.; KAUF.). — Acetat $C_{11}H_9ON + C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Ligroin oder Essigsäure). *F.*: 70° (KAUF., PEY., KU.; KAUF.).



Phenylhydrazon $C_{17}H_{14}N_2 = NC_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Acetyl-chinolin mit Phenylhydrazin in Alkohol + Essigsäure (KAUFMANN, PEYER, KUNKLER, *B.* 45, 3095; KAUF., D. R. P. 276656; *C.* 1914 II, 367; *Frdl.* 11, 979). — Hellgelbe Krystalle (aus Ligroin). Leicht löslich in Eisessig mit orangefarbener Farbe, in Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin (K., P., K.). Löslich in Mineralsäuren mit orangefarbener Farbe (K., P., K.). — Pikrat $C_{17}H_{14}N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Rote Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 224° (Zers.) (K., P., K.; K.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter in Eisessig.

4-Acetyl-chinolin-hydroxymethylat $C_{11}H_{11}O_2N = (HO)(CH_2)NC_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. — Jodid $C_{11}H_{11}ON \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Acetyl-chinolin mit Methyljodid auf 100° (KAUFMANN, PEYER, KUNKLER, *B.* 45, 3095; KAUF., D. R. P. 276656; *C.* 1914 II, 367; *Frdl.* 11, 979). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 172° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser mit gelblicher, schwerer in Alkohol mit orangegelber Farbe, ziemlich schwer in Chloroform mit roter Farbe (K., P., K.).

4-Bromacetyl-chinolin, Brommethyl-[chinolyl-(4)]-keton $C_{11}H_8ONBr = NC_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Behandeln von 4-Acetyl-chinolin mit Brom in Schwefelkohlenstoff (KAUFMANN, D. R. P. 268931; *C.* 1914 I, 312; *Frdl.* 11, 977). Beim Erwärmen von β -Oxo- β -[chinolyl-(4)]-propionsäureäthylester mit Brom und 24%iger Bromwasserstoffsäure (RABE, PASTERNAK, KINDLER, *B.* 50, 152). — Krystalle (aus Äther). *F.*: 74—75°; sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Äther, Petroläther und Wasser (R., P., KI.). — Wird bald hellblau (R., P., KI.). — $C_{11}H_8ONBr + HBr$. Citronengelbe Krystalle. *F.*: ca. 200—210° (KAUF.), 220° (Zers.) (R., P., KI.).

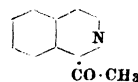
4-Acetyl-chinolin, Methyl-[chinolyl-(8)]-keton $C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtiger Oxydation von Methyl-[chinolyl-(8)]-carbinol mit verd. Chromschwefelsäure (HOWITZ, KÖPKE, *A.* 396, 48). — Nadeln, die sich am Licht rötlich färben. *F.*: 45°. Kp : ca. 295°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Chinolin-carbonsäure-(8).



Oxim $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 8-Acetyl-chinolin mit Hydroxylamin in Alkohol (HOWITZ, KÖPKE, *A.* 396, 49). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 137°. — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser 8-Acetamino-chinolin.

Semicarbason $C_{12}H_{12}ON_4 = NC_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 8-Acetyl-chinolin mit Semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol (HOWITZ, KÖPKE, *A.* 396, 50). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 223°.

5. 1-Acetyl-isochinolin, Methyl-[isochinolyl-(1)]-keton $C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Umsetzen von 1-Cyan-isochinolin mit Methylmagnesiumjodid in Äther (KAUFMANN, DÄNDLKER, BURKHARDT, *B.* 46, 2934; K., D. R. P. 282457; *C.* 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 738).



— Schwach riechende Nadeln (aus Petroläther). F: 48°; Kp₁₂: 149—150°; ist mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (K., D., B.). — Das Phenylhydrazon zersetzt sich bei 160° (K., D., B.).

3. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{11}ON$.

1. **2-Phenacetyl-pyrrol, Benzyl- α -pyrryl-keton** $C_{12}H_{11}ON =$
 $HC \text{---} CH$

$HC \cdot NH \cdot C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Beim Behandeln von Pyrrolmagnesiumjodid mit Phenylessigsäurechlorid in Äther (ONDO, B. 43, 1019; G. 40 II, 364). — Schuppen (aus Wasser oder aus Petroläther und Benzol). F: 95°. Kp: 335—340°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther. Löslich in siedender Kalilauge. — $AgC_{12}H_{11}ON$. Niederschlag. Löslich in Ammoniak (O., G. 40 II, 365).

Phenylhydrazon $C_{12}H_{11}N_2 = NC_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von 2-Phenacetyl-pyrrol mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (ONDO, B. 43, 1019; G. 40 II, 365). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2. **2-Phenacetyl-pyrrol, ω -[α -Pyrryl]-acetophenon** $C_{12}H_{11}ON =$
 $HC \text{---} CH$

$HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

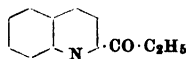
4. **Nitro-2-phenacetyl-pyrrol** $C_{12}H_{10}O_3N_2 =$ $O_2N \cdot C \text{---} CH$

$HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim

Erwärmen äquimolekularer Mengen β -Amino-propionphenon und Natrium-nitromalondialdehyd mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (HALE, BRITTON, Am. Soc. 41, 1025). Beim Erwärmen von Nitromalondialdehyd-mono-[β -benzoyl-äthylimid] (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 377) mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (H., B., Am. Soc. 41, 1026). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigester, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — $2C_{12}H_{10}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 300°.

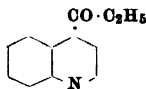
3. **2-Propionyl-chinolin, Äthyl-[chinolyl-(2)]-keton**

$C_{12}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei Einw. von $2\frac{1}{4}$ Mol Äthylmagnesiumbromid auf 2-Cyan-chinolin in Benzol + Äther (KAUFMANN, DÄNDLKER, BURKHARDT, B. 46, 2932; K., D.R.P. 282457; C. 1915 I, 583; Frdl. 12, 738). — Jasminähnlich riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59—60°; ist mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (K., D., B.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 106° (K., D., B.).



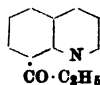
4. **4-Propionyl-chinolin, Äthyl-[chinolyl-(4)]-keton**

$C_{12}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Produkten bei Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf Chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester oder 4-Cyan-chinolin in Äther (RABE, PASTERNAK, B. 46, 1030). Beim Behandeln von β -Oxo- β -[chinolyl-(4)]-propionsäureäthylester mit Methyljodid und Natrium-methylat-Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit 25%iger Schwefelsäure (R., P., KINDLER, B. 50, 156; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 280970; C. 1915 I, 28; Frdl. 12, 736). — Angenehm riechendes gelbliches Öl. Kp₂₋₃: 163—166° (korr.) (R., P.); Kp₁₂: 170 bis 174° (R., P., K.; Z. & Co.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser (R., P.). — Wird an der Luft allmählich gelbbraun (R., P.). Bildet ein bei 87° schmelzendes Acetat (R., P.).



5. **8-Propionyl-chinolin, Äthyl-[chinolyl-(8)]-keton** $C_{12}H_{11}ON$,

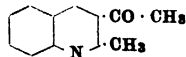
s. nebenstehende Formel. B. Bei vorsichtiger Oxydation von Äthyl-[chinolyl-(8)]-carbinol mit verd. Chromschwefelsäure (HOWITZ, KÖPKE, A. 396, 52). —



Kp: ca. 290°. Semicarbazon $C_{12}H_{14}ON_4 = NC_6H_5 \cdot C(C_6H_5) \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Kochen von 8-Propionyl-chinolin mit Semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol (HOWITZ, KÖPKE, A. 396, 52). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203°.

6. **2-Methyl-3-acetyl-chinolin, 3-Acetyl-chinaldin**

$C_{12}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-3-bromacetyl-chinolin, 3-Bromacetyl-chinaldin $C_{12}H_{10}ONBr = NC_6H_5(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Br$. B. Bei Einw. von Brom auf 3-Acetyl-chinaldin in Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (JACOBS, HEIDELBERGER, J. biol. Chem. 21, 463). — Krystalle (aus

Methanol). Zersetzt sich langsam oberhalb 50°; F: 102—103° (korr.). Leicht löslich in Äther und Chloroform. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

4. Oxo-Verbindungen C₁₃H₁₃ON.

1. 2 - [β - Phenyl - propionyl] - pyrrol, β - Phenäthyl - α - pyrrol - keton

$$C_{13}H_{13}ON = \begin{array}{c} HC - CH \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$$
 B. Bei der Reduktion von 2-Cinnamoyl-pyrrol mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz in Alkohol auf dem Wasserbad (BARGELLINI, MARTEGLIANI, G. 42 II, 429). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure.

2. 2.4-Dimethyl-5-benzoyl-pyrrol C₁₃H₁₃ON =
$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - CH \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$$
 B. In geringerer Menge neben 2-Methyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol beim Erhitzen von salzsaurem ω-Amino-acetophenon mit Acetylaceton und Natriumacetat in 75%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (ALMSTRÖM, A. 409, 302). — Tafeln (aus Methanol). F: 118—119° (A.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin (A.). Spaltet beim Erwärmen mit Schwefelsäure Benzoesäure ab (A.). Liefert beim Erwärmen mit Formaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von wenig Zinkchlorid Bis-[2.4-dimethyl-5-benzoyl-pyrrol-(3)]-methan (COLACICCHI, R. A. L. [5] 20 II, 315; G. 42 I, 20); reagiert analog mit anderen aliphatischen Aldehyden (C.; C., BERTONI, R. A. L. [5] 21 I, 604).

3. 2-Methyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol C₁₃H₁₃ON =
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$$
 (S. 326). F: 153° (ALMSTRÖM, A. 409, 302). — Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Zinkchlorid Bis-[5-methyl-3-phenyl-4-acetyl-pyrrol-(2)]-methan (COLACICCHI, BERTONI, R. A. L. [5] 21 I, 604). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure erhält man eine Verbindung C₁₅H₁₅O₂N (s. u.) (A., A. 409, 304). Verbindung C₁₅H₁₅O₂N [2-Methyl-4-phenyl-1.3(oder 3.5)-diacetyl-pyrrol(?)]. B. Beim Erhitzen von 2-Methyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ALMSTRÖM, A. 409, 304). — Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin.

1.2-Dimethyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol C₁₄H₁₅ON =
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HC \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$$
 B. Man kocht das Hydrobromid des ω-Methylamino-acetophenons mit Acetylaceton und Natriumacetat in Eisessig (ALMSTRÖM, A. 409, 301). — Gelbliche Säulen (aus verd. Methanol). F: 67° bis 68°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Ligroin.

2-Methyl-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol C₁₉H₁₇ON =
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C - C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$$
 B. Beim Kochen von ω-Anilino-acetophenon mit Acetylaceton in Eisessig (ALMSTRÖM, A. 409, 297). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2-Methyl-1.4-diphenyl-pyrrol.

5. Oxo-Verbindungen C₁₄H₁₅ON.

1. 2-Methyl-4-p-tolyl-3-acetyl-pyrrol C₁₄H₁₅ON =
$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C - C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$$

1-Phenyl-2-methyl-4-p-tolyl-3-acetyl-pyrrol C₂₀H₁₉ON =
$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C - C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$$
 B. Beim Kochen von ω-Anilino-4-methyl-acetophenon mit Acetylaceton in Eisessig (ALMSTRÖM, A. 409, 299). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1-Phenyl-2-methyl-4-p-tolyl-pyrrol.

2. **2.3.5-Trimethyl-4-benzoyl-pyrrol** $C_{14}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{CH}_3 \end{array} \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{CH}_3 \end{array} \cdot NH \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{CH}_3 \end{array} \cdot CH_3$

B. Beim Umsetzen von Isonitroso-methyläthylketon mit Benzoylacetone und Zinkstaub in Essigsäure (COLACIOCHI, BERTONI, R. A. L. [5] 21 II, 523). Bei Einw. von Benzoylchlorid auf 2.3.5-Trimethyl-pyrrol-magnesiumjodid in Äther (C., B., R. A. L. [5] 21 II, 522). — Rötliche Nadeln (aus Äther). F: 172—173°.

8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON$.

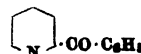
1. **Lactam der 8-Amino-naphthoesäure-(1), Naphtholactam, Naphthostyryl** $C_{11}H_7ON$, s. nebenstehende Formel (S. 328). B. Aus Naphthalimid durch Einw. von Natriumhypochlorit in Gegenwart von mindestens 2 Mol Natronlauge (ULLMANN, CASSIRER, B. 43, 440; PISOVSKI, Bl. [4] 9, 87). — Die verd. Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren grün (P.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (P.).



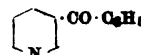
N-p-Toluolsulfonyl-naphthostyryl $C_{18}H_{13}O_2NS = C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{N} \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{CO} \end{array}$. B. Beim Kochen von 8-p-Toluolsulfamino-naphthoesäure-(1) mit Acetanhydrid (ULLMANN, CASSIRER, B. 43, 441). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Wird beim Erwärmen mit Alkohol und wenig Lauge aufgespalten.

2. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_9ON$.

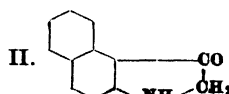
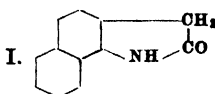
1. **2-Benzoyl-pyridin, Phenyl- α -pyridyl-keton** $C_{12}H_9ON$, s. nebenstehende Formel (S. 330). B. Durch Erwärmen von Benzol und Picolinsäurechlorid mit Aluminiumchlorid bei Gegenwart von etwas Thionylchlorid (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, B. 48, 2047). — Kp_{14} : 182°. — $2C_{12}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus 25%iger Salzsäure). F: 193° (Zers.).



2. **3-Benzoyl-pyridin, Phenyl- β -pyridyl-keton** $C_{12}H_9ON$, s. nebenstehende Formel (S. 331). B. Durch Erwärmen von Benzol und Nicotinsäurechlorid mit Aluminiumchlorid bei Gegenwart von etwas Thionylchlorid (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, B. 48, 2048). — F: 39°; Kp_{13} : 180°. — $2C_{12}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus 25%iger Salzsäure). F: 245° (Zers.).



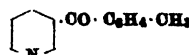
3. **2-Oxo-6.7-benzo-indolin, 6.7-Benzo-oxindol** („ α -Naphthoxindol“) $C_{12}H_9ON$, Formel I, bezw. desmotrope Formen (S. 331). B. Durch Reduktion von [1-Nitro-naphthyl-(2)]-essigsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak und Fällen der Lösung mit Salzsäure (F. MAYER, OPPENHEIMER, B. 51, 1245). — Krystalle (aus Eisessig). Sintert bei 230°; F: 247°.



4. **3-Oxo-4.5-benzo-indolin (4.5-Benzo-indoxyl)** $C_{12}H_9ON$, Formel II, ist desmotrop mit 3-Oxy-4.5-benzo-indol, S. 227.

3. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{11}ON$.


1. **3-p-Tolyl-pyridin, p-Tolyl- β -pyridyl-keton** $C_{13}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel (S. 332). B. Durch Erhitzen von Nicotinsäurechlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (HALLA, M. 32, 749).



2. **γ -Oxo- α -phenyl- γ -[α -pyrryl]- α -propylen, 2-Cinnamoyl-pyrrol, Styryl- α -pyrryl-keton** $C_{13}H_{11}ON = HC \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{HC} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{HC} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{CH} \end{array} : CH : C_6H_5$ (S. 332). Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz 2-[β -Phenyl-propionyl]-pyrrol (BARGELLINI, MARTEGIANI, G. 42 II, 429).

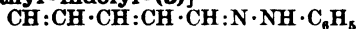
3. γ -Oxo- γ -phenyl- α -[α -pyrryl]- α -propylen, 2-[β -Benzoyl-vinyl]-pyrrol, Phenyl- β -(α -pyrryl)-vinyl]-keton $C_{13}H_{11}ON = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. B. Durch Erwärmen von Pyrrol-aldehyd-(2) und Acetophenon mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (LUBZYNSKA, Soc. 109, 1120; Ж. 49, 244). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139°.

4. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{13}ON$.

1. 3-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-pyridin, [2.4-Dimethyl-phenyl]- β -pyridyl-keton $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B.  $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ Durch Erhitzen von Nicotinsäurechlorid und m-Xylol mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (HALLA, M. 32, 751). Durch Erhitzen von 3-[2.4-Dimethylbenzoyl]-pyridin-carbonsäure-(2) auf 150° (H.). — Schwach gefärbtes Öl. Kp: ca. 240°. — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 134°.

2. ϵ -Oxo- α -[2-methyl-indolyl-(3)]- α , γ -pentadien $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

ϵ -Phenylhydrazono- α -[2-methyl-indolyl-(3)]-



α , γ -pentadien $C_{20}H_{15}N_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$

B. Durch kurzes Kochen des Hydrobromids des α -[2-Methyl-indolyl-(3)]- γ -[2-methyl-indoleninyliden-(3)]- α , γ -pentadiens (Syst. No. 3492) mit Phenylhydrazin in Alkohol (KÖNIG, SCHRECKENBACH, J. pr. [2] 87, 253). — Amorphes, hellgelbes Pulver mit 1 Mol Alkohol (aus Äther + Ligroin). Zersetzt sich bei 170—180°.

5. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{15}ON$.

1. γ -Oxo- α -phenyl- γ -[2.4-dimethyl-pyrryl-(3)]- α -propylen, 2.4-Dimethyl-3-cinnamoyl-pyrrol, Styryl-[2.4-dimethyl-pyrryl-(3)]-keton $C_{15}H_{15}ON = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. Durch Kochen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit Benzaldehyd und wäbrig-alkoholischer Natronlauge (VROCH, G. 44 I, 472). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°. Löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

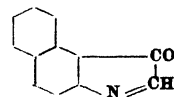
2. γ -Oxo- α -phenyl- γ -[3.5-dimethyl-pyrryl-(2)]- α -propylen, 2.4-Dimethyl-5-cinnamoyl-pyrrol, Styryl-[3.5-dimethyl-pyrryl-(2)]-keton $C_{15}H_{15}ON = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ (S. 334). B. Zur Bildung vgl. VROCH, G. 44 I, 471. — F: 189—190°. Sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig.

6. γ -Oxo- α -phenyl- γ -[2.5-dimethyl-4-äthyl-pyrryl-(3)]- α -propylen, 2.5-Dimethyl-3-äthyl-4-cinnamoyl-pyrrol, Styryl-[2.5-dimethyl-4-äthyl-pyrryl-(3)]-keton $C_{17}H_{19}ON = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \end{array} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B.

Durch Kochen von 2.5-Dimethyl-3-äthyl-4-acetyl-pyrrol mit Benzaldehyd und wäbrig-alkoholischer Natronlauge (VROCH, G. 44 I, 476). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 149° bis 150°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Essigsäure, fast unlöslich in Petroläther und Wasser.

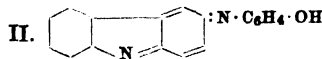
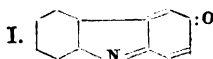
9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.1. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_9ON$.

1. **3-Oxo-4.5-benzo-indolenin** $C_{12}H_9ON$, s. nebenstehende Formel.



2-Chlor-8-oxo-4.5-benzo-indolenin, 4.5-Benzo-isatinchlorid („ β -Naphthisatinchlorid“) $C_{12}H_8ONCl = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} CCl$. B. Aus 4.5-Benzo-isatin durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Xylol (FRIEDLAENDER, WOROSCHOW, A. 388, 11). — Braune Nadeln. Zersetzt sich rasch an der Luft.

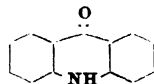
2. **Verbindung** $C_{13}H_9ON$, Formel I.



4-Oxy-anil $C_{13}H_{11}ON_2$, Formel II. Vgl. Indophenol $C_{13}H_{11}ON_2$, S. 163.

2. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_9ON$.

1. **9-Oxo-9.10-dihydro-acridin, Acridon** $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel¹⁾ (S. 335). Liefert beim Erwärmen mit Antimonpentachlorid in Gegenwart von etwas Jod Oktachloracridon (ECKERT, STEINER, M. 36, 188; B. 47, 2630). — Hydrochlorid. B. Durch Kochen von Acridon mit 15%iger Salzsäure (KLIEGL, FEHRLE, B. 47, 1639). Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.



N-Methyl-acridon $C_{14}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} C_6H_4$ (S. 335). B. Durch Erwärmen der Kaliumverbindung des Acridons mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (ECKERT, STEINER, M. 36, 189). Durch elektrolytische Oxydation des methylschwefelsauren Salzes des N-Methyl-acridiniumhydroxyds in verd. Natronlauge bei Gegenwart von Kaliumferri-cyanid (NEUNDLINGER, CHUR, J. pr. [2] 89, 479). — Liefert bei der Behandlung mit Antimonpentachlorid hauptsächlich Oktachloracridon und wenig Pentachlorbenzoesäure (E., St.).

N-Oxy-acridon $C_{13}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(OH) \end{smallmatrix} C_6H_4$. Diese Verbindung ist nach LEHMSTEDT (B. 68 [1935], 1455) als 9-Oxy-acridin-N-oxyd zu formulieren. Zur Konstitution vgl. ferner TANASESCU, RAMONTIANU, Bl. [5] 1 [1934], 548. — B. In geringer Menge aus 2-Nitro-benzaldehyd und Benzol bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (KLIEGL, FEHRLE, B. 47, 1634; vgl. a. KL., F.). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 255° bis 256° (Zers.) (KL., F.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (KL., F.). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure, unlöslich in konz. Salzsäure (KL., F.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgal in verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur eine Verbindung $C_{13}H_9ON$ (s. u.), Acridin und 9.10-Dihydro-acridin (KL., F.). Bei der Einw. von Dimethylsulfat in verd. Natronlauge entsteht N-Methoxy-acridon (S. 313) (KL., F.). — Natriumsalz. Orangerote Krystalle (aus Wasser) (KL., F.).

Verbindung $C_{13}H_9ON$. Zur Konstitution vgl. TANASESCU, RAMONTIANU, Bl. [5] 1 [1934], 548; LEHMSTEDT, B. 68 [1935], 1458. — B. In geringer Menge bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von o-Nitro-benzylchlorid in siedendem Benzol, neben anderen Produkten (FREUND, M. 17, 396; DRECHSLER, M. 35, 534). Bei der Reduktion von N-Oxy-acridon (s. o.) mit Natriumamalgal in verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur (KLIEGL, FEHRLE, B. 47, 1635). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol), Prismen (aus Alkohol). F: 169° (Fr.; KL., Fe.), 169° (Zers.) (D., M. 35, 535). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol und Äther (D., M. 35, 535), schwer in Äther (KL., Fe.). Die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln fluorescieren grünblau (D., M. 35, 535), die Lösungen in verd. Alkohol, Salzsäure und konz. Schwefelsäure fluorescieren grün (KL., Fe.). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Acridin (D., M. 35, 542). Wird durch Natriumamalgal in Alkohol zu Acridin (D., M. 35, 542), in siedender alkoholischer Lösung zu 9.10-Dihydro-acridin (KL., Fe.) reduziert. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 120—130° erhält man 9-Chlor-acridin (KL., Fe.). Ist ziemlich beständig gegen siedende verdünnte Kalilauge (D., M. 35, 536). Liefert in siedender alkoholischer Lösung beim Einleiten von

¹⁾ Zur Frage der Existenz eines desmotropen Acridols vgl. LEHMSTEDT, B. 68 [1935], 1459.

Stickoxyden eine Verbindung $C_{13}H_9O_2N$ (s. u.) (D., *M.* 35, 556). Bei der Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer (Fr., *M.* 17, 397) oder essigsaurer Lösung (D., *M.* 35, 537) in der Wärme erhält man eine Verbindung $C_{13}H_{11}O_2N_2$ (?) (s. u.); daneben entsteht Acridon (D., *M.* 35, 543). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht Acridon (KL., FE.). — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. F: 169° (Zers.) (D., *M.* 35, 536). Ziemlich schwer löslich in Wasser (KL., FE.). Wird durch heißen Alkohol zerlegt (D., *M.* 35, 536). — $C_{13}H_9ON + HgCl_2$. Goldgelbe Blättchen. F: 225—232° (D., *M.* 35, 536).

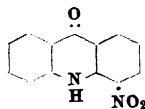
Verbindung $C_{13}H_9O_2N$. B. Beim Einleiten von Stickoxyden in die siedende alkoholische Lösung der Verbindung $C_{13}H_9ON$ (S. 312) (DRECHSLER, *M.* 35, 556). — Gelbe Nadeln. F: 223° bis 233°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Löslich in verd. Kalilauge.

Verbindung $C_{13}H_{11}O_2N_2$ (?). B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die Verbindung $C_{13}H_9ON$ (S. 312) in salzsaurer (FREUND, *M.* 17, 397) oder essigsaurer Lösung (DRECHSLER, *M.* 35, 537). — Gelbe Nadeln. F: 365° (D.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton und Essigester, sehr schwer in Äther, Chloroform und Benzol (D.). Sehr leicht löslich in alkoh. Alkali (D.). Die Lösung in kalter verdünnter Kalilauge ist dunkelrot (F.; D.). — Liefert bei der Einw. von Reduktionsmitteln sowie bei der Zinkstaub-Destillation 9.10-Dihydro-acridin bzw. Acridin (F.; D.).

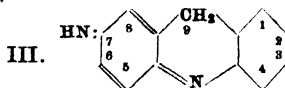
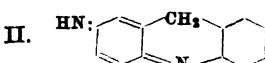
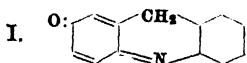
N-Methoxy-acridon $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \end{smallmatrix} C_6H_4^1$. B. Durch Behandeln von N-Oxy-acridon (S. 312) mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (KLIEGL, FEHLE, *B.* 47, 1635). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 153°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther. Die Lösung in verd. Alkohol zeigt starke, blauviolette Fluoreszenz.

Oktachloracridon $C_{13}HONCl_8 = C_6Cl_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C_6Cl_4$. B. Aus Acridon durch Erwärmen mit Antimonpentachlorid in Gegenwart von etwas Jod (ECKERT, STEINER, *B.* 47, 2630; *M.* 36, 188). — Gelbgrüne Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 340°. Sublimiert im Vakuum bei 200°. Sehr schwer löslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln, leicht in Chlorbenzol und Nitrobenzol; die Lösung in Chlorbenzol ist rotviolett und fluoresciert braunrot, die Lösung in heißer Schwefelsäure ist grün und fluoresciert gelbgrün. — Liefert beim Erhitzen mit viel Antimonpentachlorid und etwas Jod geringe Mengen Pentachlorbenzoesäure und Hexachlorbenzol.

4-Nitro-acridon $C_{13}H_9O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (S. 338). B. Durch Oxydation von 4-Nitroacridin mit Chromsäure in siedendem Eisessig (F. MAYER, STEIN, *B.* 50, 1312). — F: 258—259°.

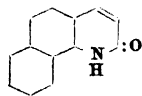


2. **2-Oxo-2.9-dihydro-acridin** $C_{13}H_9ON$, Formel I.



2-Imino-2.9-dihydro-acridin $C_{13}H_{10}N_2$, Formel II. Bezeichnung als Carbazim: KEHRMANN, GOLPSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 386; Bezeichnung von Carbazim abgeleiteter Namen s. in Formel III.

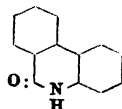
3. **2-Oxo-7.8-benzo-1.2-dihydro-chinolin, 7.8-Benzo-chinolon-(2), 7.8-Benzo-carbostyryl** („1-Naphthochinolon“) $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel.



1-Methyl-7.8-benzo-chinolon-(2), 1-Methyl-7.8-benzo-carbostyryl

$C_{14}H_{11}ON = C_{10}H_7 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$ (S. 339). B. Durch elektrolytische Oxydation des methylschwefelsauren Salzes des 7.8-Benzo-chinolin-hydroxymethylats in verd. Natronlauge bei Gegenwart von Kaliumferricyanid (NEUNDLINGER, CHUR, *J. pr.* [2] 89, 478). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol), gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 178°.

4. **9-Oxo-9.10-dihydro-phenanthridin, Phenanthridon** $C_{15}H_9ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotop mit 9-Oxy-phenanthridin, S. 228.



¹⁾ Ist nach TANASESCU, RAMONTIANU, *Bl.* [5] 1 [1934], 548, 554; LEHMSTEDT, *B.* 66 [1935], 1455 als 9-Methoxy-acridin-N-oxyl zu formulieren.

314 HETERO: 1 N. — MONOOXO-VERB. $C_nH_{2n-17}ON$ u. $C_nH_{2n-19}ON$ [Syst. No. 3187]3. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{11}ON$.

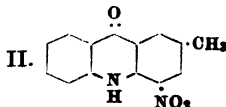
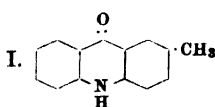
1. **3-Oxo-2-phenyl-indolin (2-Phenyl-indoxyl)** $C_{14}H_{11}ON =$
 $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 3-Oxy-2-phenyl-indol, S. 228.

2. **3-Oxo-1-phenyl-isoindolin, 3-Phenyl-phthalimidin** $C_{14}H_{11}ON =$
 $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{CH}(C_6H_5) \end{smallmatrix} \text{NH} \cdot B.$ Aus dem Anhydrid des Oxims der 2-Benzoyl-benzoesäure
 $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{C}(C_6H_5):N \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O} \quad (\text{Syst. No. 4283})$ durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig (ROSE, *Am. Soc.*
33, 390). — Krystalle (aus 75%iger Essigsäure). F: 218—220°. Leicht löslich in Methanol
 und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation
 Carbazol und andere Produkte. Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—170°
 [3-Phenyl-phthalimidin]-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 3381).

2-Acetyl-3-phenyl-phthalimidin $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{CH}(C_6H_5) \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot B.$
 Aus 3-Phenyl-phthalimidin beim Kochen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natrium-
 acetat (ROSE, *Am. Soc.* **33**, 390). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 153—155°.

3. **9-Oxo-2-methyl-9,10-dihydro-acridin, 2-Methyl-acridon** $C_{14}H_{11}ON$,
 Formel I.

4-Nitro-2-methyl-acridon $C_{14}H_{10}O_3N_2$,
 Formel II. *B.* Beim Kochen von 2-[2-Nitro-
 4-methyl-anilino]-benzaldehyd mit 3-Nitro-4-amino-toluol und etwas Quecksilbersulfat in
 Nitrobenzol (F. MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1317). — Rotglänzende Krystalle (aus Benzol). F: 250°.



4. **3-Oxo-2-benzyl-indolin (2-Benzyl-indoxyl)** $C_{15}H_{13}ON =$
 $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 3-Oxy-2-benzyl-indol, S. 229.

5. **Derivate des α' -Oxo- β -methyl- α,β -diphenyl-trimethylenimins**
 oder des **β -Oxo- α -methyl- α,α' -diphenyl-trimethylenimins** $C_{18}H_{15}ON =$
 $\text{HN} \begin{smallmatrix} \text{CH}(C_6H_5) \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot C_6H_5$ oder $\text{HN} \begin{smallmatrix} \text{CH}(C_6H_5) \\ \diagup \text{C}(\text{CH}_3)(C_6H_5) \end{smallmatrix} \text{CO}.$

α' -Oxo- β -methyl-N. α,β -triphenyl-trimethylenimin oder **β -Oxo- α -methyl-**
N. α,α' -triphenyl-trimethylenimin $C_{22}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}(C_6H_5) \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot C_6H_5$ oder
 $C_6H_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}(C_6H_5) \\ \diagup \text{C}(\text{CH}_3)(C_6H_5) \end{smallmatrix} \text{CO} \cdot B.$ Aus Benzalanilin und Methyl-phenyl-keten in Petroläther
 + Äther, neben der nachfolgenden Verbindung (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* **380**, 301). —
 F: 125—126°.

β -Oxo- α -methyl-N. α,α' -triphenyl-trimethylenimin oder **α' -Oxo- β -methyl-**
N. α,β -triphenyl-trimethylenimin $C_{22}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}(C_6H_5) \\ \diagup \text{C}(\text{CH}_3)(C_6H_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$ oder
 $C_6H_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}(C_6H_5) \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot C_6H_5 \cdot B.$ s. bei der vorangehenden Verbindung. — F: 146°
 bis 147° (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* **380**, 301).

6. **4-Oxo-2,6-diphenyl-piperidin, 2,6-Diphenyl-piperidon-(4)**
 $C_{17}H_{17}ON =$
 $C_6H_5 \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH} \cdot C_6H_5$

1-Methyl-2,6-diphenyl-piperidon-(4) $C_{18}H_{19}ON =$
 $C_6H_5 \cdot \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \cdot \text{CH} \cdot C_6H_5 \cdot B.$

Aus 2 Mol Benzal-methylamin und 1 Mol Aceton in Alkohol (PETRENKO-KRITSCHENKO,
 PUTJATA, GANDELMANN, *Ж.* **43**, 1856; *C.* **1923** I, 1590). Aus Dibenzalacetone und Methyl-
 amin in Alkohol (J. D. RIEDEL, *D. R. P.* 269429; *C.* **1914** I, 507; *Frd.* **11**, 1025). — Nadeln

(aus Alkohol oder Ligroin). F: 152—153° (RIE.), 151° (P.-K., P., G.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 1-Methyl-4-oxy-2.6-diphenyl-piperidin (RIE.). Wird durch Chlorsauerstoff in Benzol nicht aufgespalten, sondern in das Hydrochlorid verwandelt (P.-K., P., G.). — $C_{18}H_{19}ON + HCl$ (P.-K., P., G.).

1.2.6-Triphenyl-piperidon-(4) $C_{23}H_{21}ON =$
$$\begin{array}{c} H_2C - CO - CH_2 \\ | \qquad \qquad | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array} \quad (S. 345).$$

Ist gegen Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung, gegen Phenylisocyanat und gegen Piperidin in siedender alkoholischer Lösung beständig (CH. MAYER, *Bl.* [4] 19, 454). Zur Spaltung durch Säuren vgl. PETRENKO-KRITSCHENKO, PUTJATA, GANDELMANN, *Ж.* 48, 1864; *C.* 1923 I, 1590.

1-m-Tolyl-2.6-diphenyl-piperidon-(4) $C_{24}H_{23}ON =$
$$\begin{array}{c} H_2C - CO - CH_2 \\ | \qquad \qquad | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot N(C_6H_5 \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

B. Aus Benzal-m-toluidin bei monatelanger Einw. von Aceton oder Benzalacetone in alkoh. Lösung (CH. MAYER, *Bl.* [4] 19, 453). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aceton in der Kälte, unlöslich in Ligroin. — Wird durch heißen Eisessig, kalte Schwefelsäure sowie durch Benzoylchlorid unter Bildung von Dibenzalacetone gespalten.

10. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}ON$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_9ON$.

1. 3-Oxo-2-phenyl-indolenin, „2-Phenyl-indolon“ $C_{14}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Imino-2-phenyl-indolenin durch Behandeln mit rauchender Salzsäure oder konz. Schwefelsäure in der Kälte oder durch Erwärmen mit verd. Säuren (KALB, BAYER, *B.* 45, 2158). Bei der Oxydation von 3-Amino-2-phenyl-indol mit Eisenchlorid in heißer verdünnter Salzsäure (K., B., *B.* 45, 2151). — Scharlachrote Krystalle (aus Äther). F: 102°. Verflüchtigt sich bei weiterem Erhitzen. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Äther, sehr leicht in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Wasser und verd. Säuren mit gelber Farbe unter Übergang in das Hydrat (s. u.). — Wird durch Zinnchlorür und Salzsäure zu 2-Phenyl-indoxyl (S. 228) reduziert. Gibt beim Kochen mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge 3-Oxy-2-oxo-3-phenyl-indolin. Addiert Methanol in Gegenwart von wenig Kaliumhydroxyd unter Bildung von 2-Methoxy-3-oxo-2-phenyl-indolin (?); gibt analog zusammengesetzte Verbindungen mit Ammoniak, Kaliumdisulfid und Anilin. Liefert mit 2-Phenyl-indoxyl in Lösung [2-Phenyl-indoxyl-(3)]-[3-oxo-2-phenyl-indolyl-(2)]-äther (?) (Syst. No. 3239). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot.

Hydrat $3C_{14}H_9ON + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 168° (KALB, BAYER, *B.* 45, 2159). Sehr schwer löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_9ON + HCl$. Rothbraune Nadeln. Die Lösung in Chloroform ist tiefrot. Wird durch indifferente Lösungsmittel schon in der Kälte gespalten. — Verbindung mit Essigsäure $3C_{14}H_9ON + C_2H_3O_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Aceton). F: ca. 168°. Schwer löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Aceton. — Verbindung mit Propionsäure $3C_{14}H_9ON + C_3H_5O_2$. Hellgelbes Krystallpulver. F: 204°; färbt sich von ca. 180° an rot.

3-Imino-2-phenyl-indolenin $C_{14}H_9N_2 = C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \diagup (NH) \\ N \\ \diagdown \end{array} \cdot C_6H_5$. B. Aus 3-Amino-2-phenyl-indol durch Oxydation mit Bleidioxyd in Benzol in der Wärme (KALB, BAYER, *B.* 45, 2157). — Orangegelbe Blättchen. F: 114,5°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Benzol und Äther. Sehr schwer löslich in verd. Mineralsäuren. — Macht aus verd. Jodwasserstoffsäure Jod frei und wird hierbei zu einem unlöslichen, tiefblauen Farbstoffsalz reduziert. Gibt beim Erwärmen mit verd. Säuren sowie bei der Einw. von rauchender Salzsäure oder konz. Schwefelsäure in der Kälte 3-Oxo-2-phenyl-indolin.

3-Oximin-2-phenyl-indolenin (3-Nitroso-2-phenyl-indol) $C_{14}H_9ON_2 =$ $C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \diagup (N \cdot OH) \\ N \\ \diagdown \end{array} \cdot C_6H_5$ (S. 345). Gibt beim Erhitzen auf 270—280° 2-Benzamino-benzonitril (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 22 II, 152, 229). Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in wäbrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad 3-Amino-2-phenyl-indol (KALB, BAYER, *B.* 45, 2157). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther bei gewöhnlicher Temperatur und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man 4-Oxo-2-phenyl-3.4-dihydro-chinasolin (A.). Beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 195—205° entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{14}H_9ON_2$ (S. 316) (A.).

Verbindung $C_{14}H_{19}ON_2$. B. Beim Erhitzen von 3-Oximino-2-phenyl-indolenin mit Zinkchlorid auf 195—205° (ALESSANDRI, R. A. L. [5] 22 II, 154, 232). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: ca. 229°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in heißem, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in siedendem Wasser. Die alkoh. Lösung fluoresciert blauviolett bis grünlich. Löslich in Alkalien und verd. Säuren. — Ist gegen Permanganat beständig. Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure sowie mit 15%iger Natronlauge 4-Oxo-2-phenyl-3,4-dihydro-chinazolin und bei 221—222° schmelzende hellgelbe Nadeln.

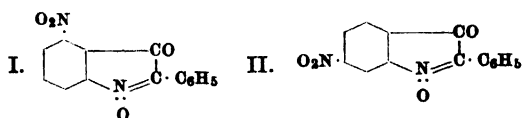
Äthyläther $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \diagup C(:N \cdot O \cdot C_2H_5) \\ \diagdown N \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$ (S. 346). Orangerote Prismen (aus Petroläther). F: 42°; petrolätherhaltige rote Prismen (aus Petroläther). F: 61° (ALESSANDRI, R. A. L. [5] 22 II, 227).

3 - Oxo - 2 - phenyl - indolenin - 1 - oxyd, 2 - Phenyl - isatogen $C_{14}H_9O_2N = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N(:O) \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$ (S. 347). B. Bei der Einw. von Sonnenlicht auf ein Gemisch der beiden Formen des 2-Nitro-stilbendichlorids (Ergw. Bd. V, S. 283) in Pyridin (PFEIFFER, A. 411, 104). Aus 2-Nitro-tolan in Pyridin-Lösung bei der Einw. von Sonnenlicht (Pf.). — Leicht löslich in Pyridin, löslich in Äther und Benzol, schwerer löslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol 2-Phenyl-isatogen-oxim-(1) und 2-Phenyl-isatogen-oxim-(3).

2-Phenyl-isatogen-oxim-(1) $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N(:N \cdot OH) \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. PFEIFFER, A. 411, 83. — B. Neben 2-Phenyl-isatogen-oxim-(3) (s. u.) beim Kochen von 2-Phenyl-isatogen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (PFEIFFER, A. 411, 105). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol. Löst sich in Ammoniak mit grünlichgelber Farbe.

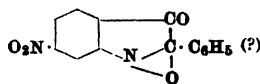
3 - Oximino - 2 - phenyl - indolenin - 1 - oxyd, 2 - Phenyl - isatogen - oxim - (3) $C_{14}H_9O_2N_2 = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \diagup C(:N \cdot OH) \\ \diagdown N(:O) \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$ (S. 347). B. Neben 2-Phenyl-isatogen-oxim-(1) (s. o.) beim Kochen von 2-Phenyl-isatogen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (PFEIFFER, A. 411, 105). — Orangefarbene Blättchen (aus Eisessig). F: 236° (Zers.). Die Lösung in verd. Ammoniak ist orangefarb.

4-Nitro-3-oxo-2-phenyl-indolenin-1-oxyd, 4-Nitro-2-phenyl-isatogen $C_{14}H_9O_4N_2$, Formel I. B. Aus 2,6-Dinitro-stilbendichlorid in Pyridin-Lösung bei längerer Einw. von Sonnenlicht (PFEIFFER, A. 411, 114). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 194°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, leicht in Pyridin.



6 - Nitro - 3 - oxo - 2 - phenyl - indolenin - 1 - oxyd, 6 - Nitro - 2 - phenyl - isatogen $C_{14}H_9O_4N_2$, Formel II. B. Bei der Einw. von Sonnenlicht auf Lösungen von α (oder α')-Chlor-2,4-dinitro-stilben (PFEIFFER, B. 45, 1823; A. 411, 107), 2,4-Dinitro-stilbendichlorid (Pf., A. 411, 107 Anm.) oder 2,4-Dinitro-tolan (Pf., KRAMER, B. 46, 3662; Pf., A. 411, 107) in Pyridin. Beim Erhitzen einer Lösung von 2,4-Dinitro-tolan in Pyridin (Pf., A. 411, 107). — Granatrote Blättchen (aus Pyridin), Nadeln (aus Eisessig). F: 206°; ziemlich leicht löslich in Pyridin und Benzol mit tieferangerter Farbe, schwer in Eisessig mit gelber Farbe, sehr schwer in Alkohol (Pf., B. 45, 1824). — Beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure unter Druck auf dem Wasserbad entsteht eine Verbindung $C_{14}H_9O_4N_2$ (s. u.) (RUGGLI, B. 52, 5). Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge tritt starker Geruch nach Benzaldehyd auf (Pf., B. 45, 1824). Die heiße alkoholische Lösung wird durch etwas konz. Kalilauge vorübergehend tiefgrün gefärbt (RUGGLI, B. 52, 6). Bei der Einw. von Schwefeldioxyd in heißem Eisessig entsteht neben anderen Produkten 6-Nitro-2-phenyl-indoxyl (S. 229) (Pf., B. 45, 1824).

Verbindung $C_{14}H_9O_4N_2$ (vielleicht 6-Nitro-1,2-oxido-3-oxo-2-phenyl-indolin, s. nebenstehende Formel). B. Bei 40-stündigem Erhitzen von 6-Nitro-2-phenyl-isatogen mit alkoh. Salzsäure unter Druck auf dem Wasserbad (RUGGLI, B. 52, 5). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 151—152°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther. Reagiert neutral. — Bleibt beim Bestrahlen mit Sonnenlicht oder Quecksilberlicht in Pyridin-Lösung unverändert. Die heiße alkoholische Lösung wird durch etwas konz. Kalilauge vorübergehend tiefrot gefärbt.



Liefert bei längerem Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol das Oxim (s. u.) und eine bei ca. 290° schmelzende amorphe braune Verbindung.

Oxim der Verbindung $C_{14}H_9O_4N_3$, $C_{14}H_9O_4N_3 = NC_6H_5O(NO_2)(C_6H_5):N \cdot OH$ (?). B. Bei mehrtägigem Kochen der Verbindung $C_{14}H_9O_4N_3$ (S. 316) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (RUGELI, B. 52, 6). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig), welche Krystall-Eisessig enthalten, der durch Erwärmen vertrieben wird. F: 180—181° (Zers.).

6-Nitro-2-phenyl-isatogen-oxim-(1) $C_{14}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \swarrow \searrow \\ N(:N \cdot OH) \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5$.

B. Beim Kochen von 6-Nitro-2-phenyl-isatogen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol, neben 6-Nitro-2-phenyl-isatogen-oxim-(3) (PFEIFFER, A. 411, 108). — Gelbe Nadeln mit $2C_6H_5O_2$ (aus Eisessig). Verwittert an der Luft. Schmilzt essigsäurefrei bei 183°. Schwer löslich in Ammoniak und Soda-Lösung.

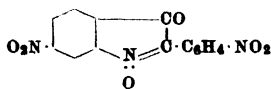
6-Nitro-2-phenyl-isatogen-[oxim-(1)-acetat] $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \swarrow \searrow \\ N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von 6-Nitro-2-phenyl-isatogen-oxim-(1) mit Acetanhydrid (PFEIFFER, A. 411, 109). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in heißem Alkohol.

6-Nitro-3-oximino-2-phenyl-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-phenyl-isatogen-oxim-(3) $C_{14}H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} C(:N \cdot OH) \\ \swarrow \searrow \\ N(:O) \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von 6-Nitro-2-phenyl-isatogen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol, neben 6-Nitro-2-phenyl-isatogen-oxim-(1) (PFEIFFER, A. 411, 109). — Tieforangefarbene Blättchen (aus Eisessig bei langsamem Verdunsten), orangegelbe Blättchen (aus Eisessig bei raschem Abkühlen). F: 250° (Zers.). Die Lösungen in Ammoniak und Soda-Lösung sind orange.

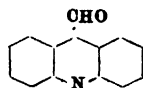
6-Nitro-2-phenyl-isatogen-[oxim-(3)-acetat] $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} C \\ \swarrow \searrow \\ N(:O) \end{smallmatrix} \cdot \begin{smallmatrix} N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\ \swarrow \searrow \\ C \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. B. Beim Erwärmen von 6-Nitro-2-phenyl-isatogen-oxim-(3) mit Acetanhydrid (PFEIFFER, A. 411, 110). — Orangerote Blättchen (aus Eisessig). F: 226°.

3-Oxo-2-[2-nitro-phenyl]-indolenin-1-oxyd, 2-[2-Nitro-phenyl]-isatogen $C_{14}H_9O_4N_3 = C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \swarrow \searrow \\ N(:O) \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Bei der Einw. von Sonnenlicht auf α -Chlor-2,2'-dinitro-stilben in Pyridin (PFEIFFER, A. 411, 115). — Orangegelbe Tafeln (aus Pyridin). F: 202—203°.

6-Nitro-3-oxo-2-[3-nitro-phenyl]-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-[3-nitro-phenyl]-isatogen $C_{14}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Sonnenlicht auf 2,4,3'-Trinitro-stilbendichlorid in Pyridin (PFEIFFER, A. 411, 130). — Orangefarbene Nadeln. F: 234°.



2-9-Formyl-acridin, Acridin-aldehyd-(9) $C_{14}H_9ON$, s. nebenstehende Formel (S. 348). B. Aus dem 4-Dimethylamino-anil (s. u.) oder dem 4-Diäthylamino-anil durch Einw. von verd. Säuren (PORAI-KOSCHITZ, AUSCHKAP, AMSLER, JK. 43, 524; C. 1911 II, 289; KAUFMANN, VALLETTE, B. 45, 1740). — F: 145—146° (P.-K., AU., AM.), 148° (K., V.). — Hydrochlorid. Grünlich-braune Krystalle (aus Wasser) (P.-K., AU., AM.). — $2C_{14}H_9ON + H_2SO_4$. Gelbgrüne Nadeln (aus Wasser) (P.-K., AU., AM.).



Anil $C_{10}H_7N_3 = NC_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. B. Aus Acridin-aldehyd-(9) und Anilin (KAUFMANN, VALLETTE, B. 45, 1740). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 163°. Schwer löslich in Wasser, Ligroin und Äther, löslich in Alkohol und Benzol.

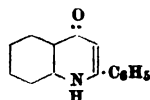
4-Dimethylamino-anil $C_{12}H_{15}N_3 = NC_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. Aus 9-Methyl-acridin und p-Nitroso-dimethylanilin beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von etwas Soda (PORAI-KOSCHITZ, AUSCHKAP, AMSLER, JK. 43, 524; C. 1911 II, 289) oder beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 100—120°, neben anderen Produkten (KAUFMANN, VALLETTE, B. 45, 1739; K., D. R. P. 243078; C. 1912 I, 619; Fwd. 10, 285). Aus Acridin-aldehyd-(9) und N,N-Dimethyl-p-phenyldiamin (K., V., B. 45, 1740). — Orangerotes Pulver. F: ca. 244° (K., V.), 231—232° (P.-K., AU., AM.). Unlöslich in Alkohol (K., V.). — Wird durch verd. Säuren gespalten (P.-K., AU., AM.; K., V.).

4-Diäthylamino-anil $C_{24}H_{28}N_2 = NC_{12}H_9 \cdot CH:N \cdot C_2H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 9-Methyl-acridin und p-Nitroso-diäthylanilin bei Gegenwart von Soda in siedendem Alkohol, neben anderen Produkten (PORAT-KOSCHITZ, AUSCHKAP, AMSLEB, *Ж.* 48, 522; *C.* 1911 II, 289). — Dunkelrote Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 184°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

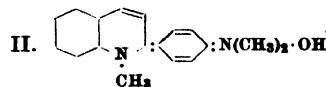
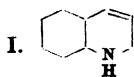
Oxim $C_{14}H_{16}ON_2 = NC_9H_7 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Acridin-aldehyd-(9) beim Kochen mit Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung (KAUFMANN, VALLETTE, *B.* 45, 1741). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). *F.*: 247° (Zers.). — Hydrochlorid. Gelbrote Nadeln. Zersetzt sich bei 252°.

2. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{11}ON$.

1. **4-Oxo-2-phenyl-1,4-dihydro-chinolin, 2-Phenyl-chinolon-(4)** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxy-2-phenyl-chinolin, S. 230.



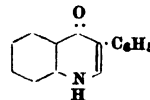
2. **Verbindung** $C_{15}H_{11}ON$, Formel I.



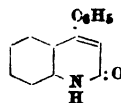
Verbindung $C_{15}H_{13}ON_2$, Formel II. — Chlorid $C_{15}H_{13}N_2 \cdot Cl$.

B. Beim Erhitzen von N-Methyl- α -chinolon mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf 80—100° (BAYER & Co., D. R. P. 269894; *C.* 1914 I, 721; *Frdl.* 11, 269). Orangerote Nadeln mit 1 C_2H_5O (aus Alkohol + Äther). *F.*: 214°. Färbt Wolle und tannierte Baumwolle orangerot.

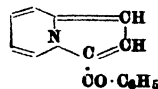
3. **4-Oxo-3-phenyl-1,4-dihydro-chinolin, 3-Phenyl-chinolon-(4)** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxy-3-phenyl-chinolin, S. 231.



4. **2-Oxo-4-phenyl-1,2-dihydro-chinolin, 4-Phenyl-chinolon-(2) (4-Phenyl-carbostyryl)** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-4-phenyl-chinolin, S. 231.



5. **1-Benzoyl-pyrrocoln, 1-Benzoyl-indolizin** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pyrrocolin (S. 120) und Benzoylchlorid (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* 46, 1079). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 96°.



6. **3-Oxo-2-benzal-indolin, 2-Benzal-indoxyl, Benzaldehydindogenid** $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C:CH \cdot C_6H_5$ (S. 349). Bildet mit Zinntetrachlorid in Benzol ein dunkelrotbraunes Additionsprodukt (A. MEYER, *A. ch.* [9] 1, 279).

2-[2-Nitro-benzal]-indoxyl, 2-Nitro-benzaldehyd-indogenid $C_{12}H_9O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Indoxylsäure und 2-Nitro-benzaldehyd in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (NOELTING, STEUER, *B.* 43, 3514). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 217°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther und Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig, mit Zinn und Salzsäure sowie mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung Chindolin (Syst. No. 3489).

7. **3-Benzoyl-indol, Phenyl-[indolyl-(3)]-keton** $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CO \cdot C_6H_5) \\ NH \end{smallmatrix} = CH$. *B.* Aus Indolmagnesiumjodid (S. 123) und Benzoylchlorid in Äther (ODDO, SESSA, *G.* 41 I, 243). — Rötliche Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: ca. 170°.

Phenylhydrason $C_{21}H_{17}N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C \\ NH \end{smallmatrix} = CH$. Gelbe Krystalle (aus

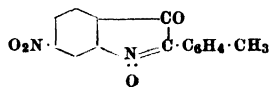
Alkohol und Wasser). *F.*: 192—194° (ODDO, SESSA, *G.* 41 I, 244).

8. **2-Oxo-3-benzal-indolin, 3-Benzal-oxindol, Benzaldehydisoindogenid** $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CH \cdot C_6H_5) \\ NH \end{smallmatrix} = CO$ (S. 349). *F.*: 176° (MARSHALK, *B.* 45, 585). — Beim Erwärmen mit Alkali tritt starker Geruch nach Benzaldehyd auf.

1-Phenyl-2-oxo-3-benzal-indolin, 1-Phenyl-3-benzal-oxindol $C_{21}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot \langle \begin{smallmatrix} C:CH \cdot C_6H_5 \\ N(C_6H_5) \end{smallmatrix} \rangle \cdot CO$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-oxindol mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Piperidin (STOLLÉ, *B.* 47, 2120). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 121°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

9. 3-Oxo-2-p-tolyl-indolenin $C_{15}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot \langle \begin{smallmatrix} CO \\ N \end{smallmatrix} \rangle \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

6-Nitro-3-oxo-2-p-tolyl-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-p-tolyl-isatogen $C_{15}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf 2'.4'-Dinitro-4-methyl-stilben-dichlorid in Pyridin (PFENNER, *A.* 411, 132). — Violettkrote Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 212°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, heißem Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Äther.



3. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{13}ON$.

1. 5-Oxo-2.3-diphenyl- Δ^1 -pyrrolin, 2.3-Diphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5)
 $C_{16}H_{13}ON = \begin{array}{c} H_3C \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$

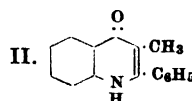
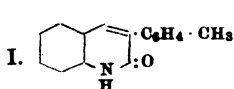
1.2.3-Triphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5) $C_{22}H_{17}ON = \begin{array}{c} H_3C \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ (*S.* 350). *F.*: 189° (ALMSTRÖM, *A.* 400, 145). — Liefert beim Kochen mit Phosphoroxychlorid 5-Chlor-1.2.3-triphenyl-pyrrol.

2. 5-Oxo-2.4-diphenyl- Δ^1 -pyrrolin, 2.4-Diphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5)
 $C_{16}H_{13}ON = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$

1.2.4-Triphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5) $C_{22}H_{17}ON = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure mit Anilin (ALMSTRÖM, *A.* 400, 140). — Säulen (aus Eisessig). *F.*: 197—198°. Die Schmelze ist tiefgrün. Sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin, etwas leichter in siedendem Eisessig, ziemlich leicht in Aceton und siedendem Benzol. Die Lösung in Acetanhydrid wird bei längerem Kochen stark grün und entfärbt sich beim Erkalten wieder. Unlöslich in wäßriger, leicht löslich in alkoholischer Natronlauge mit tiefgelber Farbe. — Reduziert Permanganat in Aceton-Lösung. Absorbiert in Eisessig kein Brom. Liefert beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 110—120° sowie beim Kochen mit Phosphoroxychlorid 5-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol. Gibt mit Acetylchlorid in Aceton + Natronlauge 5-Acetoxy-1.2.4-triphenyl-pyrrol. Liefert beim Behandeln mit warmem Acetanhydrid, Zusatz von konz. Schwefelsäure zur abgekühlten Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Alkohol eine Verbindung $(C_{22}H_{17}ON)_x$ [Tafeln (aus Eisessig). *F.*: 254—257°].

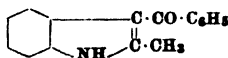
3. 4-Oxo-2.5-diphenyl- Δ^1 -pyrrolin, 2.5-Diphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(4)
 $C_{16}H_{13}ON = \begin{array}{c} OC \text{---} CH \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ ist desmotrop mit 3-Oxy-2.5-diphenyl-pyrrol, *S.* 232.

4. 2-Oxo-3-m-tolyl-1.2-dihydro-chinolin, 3-m-Tolyl-chinolon-(2) (3-m-Tolyl-carbostyryl) $C_{16}H_{13}ON$, Formel I, ist desmotrop mit 2-Oxy-3-m-tolyl-chinolin, *S.* 232.



5. 4-Oxo-3-methyl-2-phenyl-1.4-dihydro-chinolin, 3-Methyl-2-phenyl-chinolon-(4) $C_{16}H_{13}ON$, Formel II, ist desmotrop mit 4-Oxy-3-methyl-2-phenyl-chinolin, *S.* 232.

6. 2-Methyl-3-benzoyl-indol, Phenyl-[2-methyl-indolyl-(3)]-keton $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumbromid mit Benzoylchlorid (ONDO, *G.* 48 II, 210). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 181°. Schwer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Petroläther.



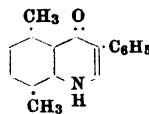
7. **3-Oxo-5-methyl-2-benzal-indolin, 5-Methyl-2-benzal-indoxyl** $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von heißer alkoholisch-wäßriger Natronlauge auf α -Phenyl- α' -[6-acetamino-3-methyl-benzoyl]-äthylendioxyd (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 575) (JÖRLANDER, B. 50, 1463). — Orangerote Blätter (aus Alkohol). F: 197°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — Entfärbt Kaliumpermanganat in Aceton.



4. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{15}ON$.

1. **5-Oxo-4-phenyl-2-p-tolyl- Δ^2 -pyrrolin, 4-Phenyl-2-p-tolyl- Δ^2 -pyrrolon-(5)** $C_{17}H_{15}ON$ = $C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH$
 $OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 4-Phenyl-2-p-tolyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolon-(5) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (v. MEYER, J. pr. [2] 90, 48). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Aceton). F: 235—237°.

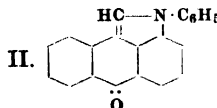
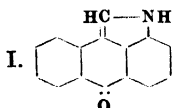
2. **4-Oxo-5.8-dimethyl-3-phenyl-1.4-dihydro-chinolin, 5.8-Dimethyl-3-phenyl-chinolon-(4)** $C_{17}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxy-5.8-dimethyl-3-phenyl-chinolin, S. 232.



11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON$.

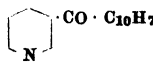
1. 3.4(CO)-Benzoylen-indol $C_{15}H_9ON$, Formel I.

1-Phenyl-3.4(CO)-benzoylen-indol $C_{15}H_9ON$, Formel II. B. Beim Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon mit dem Kaliumsalz des Phenylglycins, Kupferchlorür und Natriumacetat in Amylalkohol oder Alkohol unter Druck auf 160—170° (Höchster Farb., D. R. P. 272613; C. 1914 I, 1536; Frdl. 11, 577). Aus N-Phenyl-N-[anthrachinonyl-(1)]-glycin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (H. F., D. R. P. 270789; C. 1914 I, 1235; Frdl. 11, 574). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 202—204°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Chloroform mit grüngelber Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlich, die in rauchender Schwefelsäure braunrot, die in Chlorsulfonsäure braungelb.

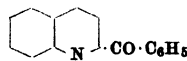


2. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{11}ON$.

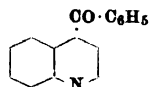
1. **3- α (oder β)-Naphthoyl-pyridin, α (oder β)-Naphthyl- β -pyridyl-keton** $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Naphthalin und Nicotinsäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid und etwas Thionylchlorid (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, B. 48, 2048). — Braunes Harz. — $2C_{16}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus 25%iger Salzsäure). F: 213° (Zers.). — Pikrat $C_{16}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 142°.



2. **2-Benzoyl-chinolin, Phenyl-[chinolyl-(2)]-keton** $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel (S. 355). B. Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 2-Cyan-chinolin in Benzol + Äther (KAUFMANN, DÄNDLKE, BURKHARDT, B. 46, 2932). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 111°.



3. **4-Benzoyl-chinolin, Phenyl-[chinolyl-(4)]-keton** $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. Das im Hptw. S. 355 mit dieser Konstitution aufgeführte Produkt ist mit der im folgenden beschriebenen Verbindung nicht identisch. — B. Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 4-Cyan-chinolin (KAUFMANN, PEYER, KUNKLER, B. 46, 3096; KAU., KU., PEY., B. 46, 60; KAU., D. R. P. 276656; C. 1914 II, 367; Frdl. 11, 979) oder Cinchoninsäure-äthylester (RABE, PASTERNAK, B. 46, 1029) in Äther. Aus 4-Benzyl-chinolin beim Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Chromschwefelsäure (R., PA., B. 46, 1029). — Nadeln (aus Wasser). F: 58—59° (KAU., PEY., KU.; KAU.), 59° (KAU., KU., PEY.), 60° (R., PA.). Kp_{15} : 220—224° (R., PA.); $Kp_{0.5}$: 155° (KAU., PEY., KU.);



KAU.). Schwer löslich in Ligroin und heißem Wasser, leicht in den übrigen Lösungsmitteln (KAU., PEY., KU.; KAU.). — $C_{16}H_{11}ON + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 204° (KAU., PEY., KU.; KAU.). — Pikrat $C_{16}H_{11}ON + C_6H_5O_3N_3$. Braungelbe Blättchen (aus Xylol); hellgelbe Krystalle (aus Alkohol); F: 214° (Zers.) (KAU., PEY., KU.; KAU.; R., PA.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (KAU., PEY., KU.). — Pikrolonat. Dunkelgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 174° (R., PA.).

Oxim $C_{16}H_{13}ON_2 = NC_6H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot OH$. B. Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Benzoyl-chinolin und Hydroxylamin-hydrochlorid in siedendem Methanol (RABE, PASTERNAK, B. 46, 1030). — Amorph. — $C_{16}H_{13}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Methanol). F: 256° (Zers.).

Phenylhydrazon $C_{22}H_{17}N_3 = NC_6H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus 4-Benzoyl-chinolin und Phenylhydrazin in wäbrig-alkoholischer Essigsäure (KAUFMANN, PEYER, KUNKLER, B. 45, 3097; KAU., D. R. P. 276656; C. 1914 II, 367; Frl. 11, 979). — Gelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 239–240°. Die Lösungen in Säuren sind orangerot.

Hydroxymethylat $C_{17}H_{15}O_3N = (HO)(CH_2)NC_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{17}H_{14}ON \cdot I$. Orangefarbene Blättchen. F: 218° (unscharf) (RABE, PASTERNAK, B. 46, 1030).

4. **8-Benzoyl-chinolin, Phenyl-[chinolyl-(8)]-keton** $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Phenyl-[chinolyl-(8)]-carbinol durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig (HOWITZ, KÖPKE, A. 396, 42). — Tafeln (aus verd. Methanol). F: 94°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — $2C_{16}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Krystalle. F: 213° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.



Oxim $C_{16}H_{13}ON_2 = NC_6H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot OH$.

a) Niedrigerschmelzende Form. B. Beim Kochen von Phenyl-[chinolyl-(8)]-keton mit Hydroxylamin in Alkohol (HOWITZ, KÖPKE, A. 396, 43). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 121°. — Geht beim Erhitzen auf 120° sowie bei längerem Erwärmen mit Alkohol in die höherschmelzende Form (s. u.) über. Liefert beim Behandeln mit Phosphor-pentachlorid in absol. Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser 8-Benzamino-chinolin.

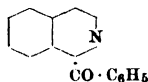
b) Höherschmelzende Form. B. Aus der niedrigerschmelzenden Form beim Erhitzen auf 120° oder längerem Erwärmen mit Alkohol (HOWITZ, KÖPKE, A. 396, 43). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 165°. — Liefert beim Behandeln mit Phosphor-pentachlorid in absol. Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (nicht rein isoliertes) Chinolin-carbonsäure-(8)-anilid.

Phenylhydrazon $C_{22}H_{17}N_3 = NC_6H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus Phenyl-[chinolyl-(8)]-keton und Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (HOWITZ, KÖPKE, A. 396, 46). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 190°.

Semicarbazon $C_{17}H_{14}ON_4 = NC_6H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Kochen von Phenyl-[chinolyl-(8)]-keton mit Semicarbazid-hydrochlorid in Alkohol (HOWITZ, KÖPKE, A. 396, 46). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 188°.

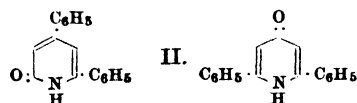
Asin $C_{22}H_{22}N_4 = NC_6H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot N : C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_5N$. B. Beim Kochen von Phenyl-[chinolyl-(8)]-keton mit Hydrazinsulfat in Alkohol (HOWITZ, KÖPKE, A. 396, 47). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 287°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

5. **1-Benzoyl-isochinolin, Phenyl-[isochinolyl-(1)]-keton** $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Phenylmagnesium-bromid auf 1-Cyan-isochinolin in Äther (KAUFMANN, DÄNDLICKER, BURKHARDT, B. 46, 2935). — Tafeln (aus Ligroin). F: 76–77°. Kp₁₂: 231°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin.




3. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{13}ON$.

1. **6-Oxo-2,4-diphenyl-1,6-dihydro-pyridin, 2,4-Diphenyl-pyridon-(6)** $C_{17}H_{13}ON$, Formel I, ist desmotrop mit 6-Oxy-2,4-diphenyl-pyridin, S. 233.



2. **4-Oxo-2,6-diphenyl-1,4-dihydro-pyridin, 2,6-Diphenyl-pyridon-(4)** $C_{17}H_{13}ON$, Formel II, ist desmotrop mit 4-Oxy-2,6-diphenyl-pyridin, S. 233.

3. **2-Phenacetyl-chinolin, Benzyl-[chinolyl-(2)]-keton**  $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Man gibt zu einer auf -10° abgekühlten, ätherischen Lösung von 2-Cyan-chinolin Methylmagnesiumjodid und dann sofort Benzylmagnesiumchlorid (KAUFMANN, DÄNDLICKER, BURKHAARDT, B. 40, 2933). Beim Erhitzen von $[\alpha$ -Cyan-benzyl]-[chinolyl-(2)]-keton mit verd. Schwefelsäure auf $120-130^\circ$ (K., D., B., B. 46, 2934). — Nadeln (aus Benzol). F: 78° . Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Petroläther, unlöslich in Wasser.


4. **2-Phenacyliden-1.2-dihydro-chinolin** $C_{17}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{NH}\cdot\dot{C}:CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$

1-Methyl-2-phenacyliden-1.2-dihydro-chinolin $C_{18}H_{15}ON = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH=CH} \\ \text{N(CH}_3\text{)}\cdot\dot{C}:CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ B. Aus der aus Chinaldinjodmethylat durch Einw. von verd. Natronlauge erhaltenen Base beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (VONGERICHTEN, ROTTA, B. 44, 1422). — Gelbe Nadeln. F: $107-108^\circ$. — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Rohr wird Benzoesäure abgespalten.

1-Äthyl-2-phenacyliden-1.2-dihydro-chinolin $C_{19}H_{17}ON = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH=CH} \\ \text{N(C}_2\text{H}_5\text{)}\cdot\dot{C}:CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ B. Aus 1-Benzoyl-2-phenacyliden-1.2-dihydro-chinolin-jodäthylat (s. u.) beim Kochen mit konz. Salzsäure (VONGERICHTEN, ROTTA, B. 44, 1422). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 139° . Die fast farblose Lösung in Essigsäure wird beim Erwärmen tief gelb. — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 200° wird Benzoesäure abgespalten unter Bildung von Chinaldin-bromäthylat.

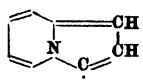
1-Benzoyl-2-phenacyliden-1.2-dihydro-chinolin-hydroxyäthylat $C_{26}H_{23}O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH=CH} \\ \text{N(CO}\cdot C_6H_5\text{)(C}_2\text{H}_5\text{)(OH)}\cdot\dot{C}:CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ — Jodid $C_{26}H_{23}O_2N\cdot I$. B. Aus der aus Chinaldin-jodäthylat durch Einw. von verd. Natronlauge erhaltenen Base beim Behandeln mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (VONGERICHTEN, ROTTA, B. 44, 1420). Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197° . Spaltet beim Kochen mit konz. Salzsäure Benzoesäure ab unter Bildung von 1-Äthyl-2-phenacyliden-1.2-dihydro-chinolin.

1-Äthyl-2-[4-chlor-phenacyliden]-1.2-dihydro-chinolin $C_{19}H_{14}ONCl = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH=CH} \\ \text{N(C}_2\text{H}_5\text{)}\cdot\dot{C}:CH\cdot CO\cdot C_6H_4Cl \end{matrix}$ B. Aus der aus Chinaldin-jodäthylat durch Einw. von verd. Natronlauge erhaltenen Base beim Behandeln mit 4-Chlor-benzoylchlorid und Natronlauge und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (VONGERICHTEN, ROTTA, B. 44, 1422). — F: 187° .

5. **4-Phenacetyl-chinolin, Benzyl-[chinolyl-(4)]-keton**  $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Cinchoninsäure-äthylester in Äther (RABE, B. 45, 2164). — Krystalle (aus Äther). F: 91° . Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert mit Äthylnitrit und Natriumäthylat bei 0° $[\alpha$ -Oximino-benzyl]-[chinolyl-(4)]-keton (S. 425). — Pikrat. F: 192° .

Oxim $C_{17}H_{14}ON_2 = NC_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. B. Aus Benzyl-[chinolyl-(4)]-keton und Hydroxylamin-hydrochlorid in Methanol (RABE, B. 45, 2164). — Amorph. — $C_{17}H_{14}ON_2 + HCl$. Krystalle. F: 245° .

Hydroxymethylat $C_{18}H_{17}O_2N = (HO)(CH_2)NC_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ — Jodid $C_{18}H_{16}ON\cdot I$. Dunkelorange-farbene Blättchen. F: $162-164^\circ$ (RABE, B. 45, 2164). Ist in trockenem Zustand haltbar. Die alkoh. Lösung zersetzt sich an der Luft unter Bildung von Benzaldehyd; dieselbe Zersetzung findet beim Kochen des Jodids mit Wasser statt.

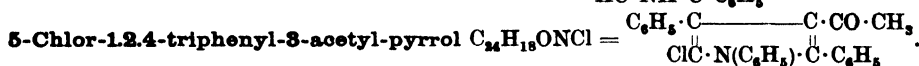
6. **1-Cinnamoyl-pyrrocolin, 1-Cinnamoyl-indolizin**  $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-Acetyl-pyrrocolin und Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, B. 45, 1724). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127° . Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

7. *Verbindung* $C_{17}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} > C_6H_5$. Diese Konstitution kommt vielleicht der als Monoimid des α, γ -Diketo- β -o-xylylen-hydrindens (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 434) abgehandelten Verbindung zu.

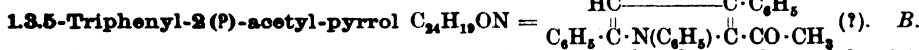
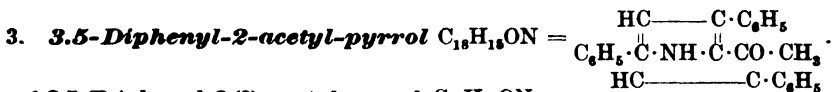
4. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{15}ON$.



B. Aus Phenacylanilin und Benzoylacetone in siedendem Eisessig (ALMSTRÖM, A. 409, 296). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 155—156°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Benzol und heißem Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit mäßig konz. Schwefelsäure 2-Methyl-1.4-diphenyl-pyrrol. Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure 2-Methyl-1.4-diphenyl-5-acetyl-3-benzoyl-pyrrol (A., A. 409, 302).



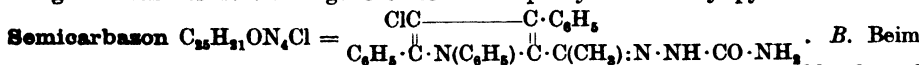
B. In geringer Menge beim Kochen von 5-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol mit Acetanhydrid + wenig Schwefelsäure (ALMSTRÖM, A. 400, 144). — Tafeln (aus Eisessig). F: 188—189°. — Liefert mit Benzaldehyd und alkoh. Natronlauge 5-Chlor-1.2.4-triphenyl-3-cinnamoyl-pyrrol.



Aus 1.2.4-Triphenyl-pyrrol bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (WIDMAN, A. 400, 128). — Nadeln (aus Eisessig). F: 165—166°. Leicht löslich in heißem Eisessig.

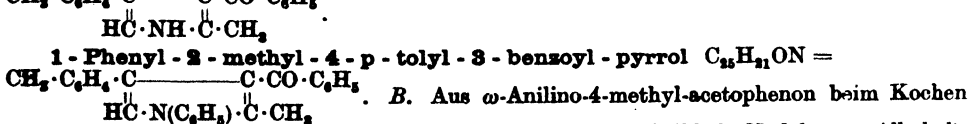


B. Aus 3-Chlor-1.2.4-triphenyl-pyrrol bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (WIDMAN, A. 400, 125). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Gegen Permanganat in siedender alkalischer Lösung sowie gegen alkoh. Natronlauge und alkoh. Salzsäure beständig. Gibt beim Kochen mit Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge 3-Chlor-1.2.4-triphenyl-5-cinnamoyl-pyrrol.



Kochen von 4-Chlor-1.3.5-triphenyl-2-acetyl-pyrrol mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol (WIDMAN, A. 400, 125). — Nadeln (aus Essigsäure). F: ca. 236° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

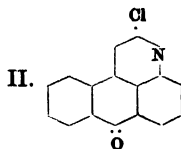
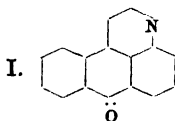
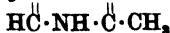
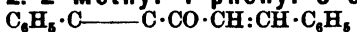
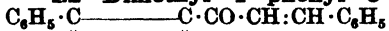
5. *2-Methyl-4-p-tolyl-3-benzoyl-pyrrol* $C_{17}H_{17}ON = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$.



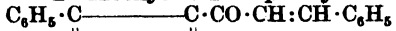
12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}ON$.1. 4.5(CO) - Benzoylen - chinolin $C_{16}H_9ON$,

Formel I.

2 - Chlor - 4.5(CO) - benzoylen - chinolin $C_{16}H_8ONCl$, Formel II. B. Aus Pyridanthron (S. 467) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (Höchstes Farbw., D. R. P. 256297; C. 1913 I, 758; *Frdl.* 11, 579). — Gelbliche Nadeln (aus Xylol). F: 260°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure.

2. 2-Methyl-4-phenyl-3-cinnamoyl-pyrrol $C_{20}H_{17}ON$ =1.2-Dimethyl-4-phenyl-3-cinnamoyl-pyrrol $C_{21}H_{19}ON$ =

B. Aus 1.2-Dimethyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol und Benzaldehyd in siedender alkoholischer Natronlauge (ALMSTRÖM, A. 409, 301). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107—108°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin.

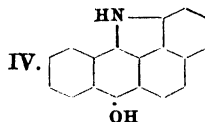
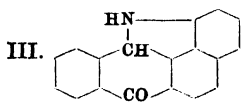
2-Methyl-1.4-diphenyl-3-cinnamoyl-pyrrol $C_{28}H_{21}ON$ =

B. Aus 2-Methyl-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol beim Kochen mit Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (ALMSTRÖM, A. 409, 298). — Gelbe Tafeln. F: 148—149°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol und Eisessig, sehr schwer in Ligroin.

13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}ON$.1. 10-Oxo-9.6'-imino-9.10-dihydro-[benzo-1'.2':1.2-anthracen] bzw. 10-Oxy-9.6'-imino-[benzo-1'.2':1.2-anthracen] $C_{18}H_{11}ON$, Formel III bzw. IV,

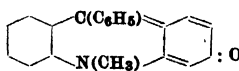
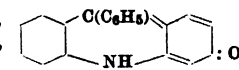
„Dihydro-indoloanthron“. B. Aus 6'-Nitro-[benzo-1'.2':1.2-anthrachinon] beim Kochen mit Phenylhydrazin (SCHOLL, B. 44, 2376). Aus Indoloanthron (S. 325) bei der Einw. von Phenylhydrazin sowie beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge (SCH., B. 44, 2377).

— Grünes Pulver. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig und Chloroform, schwer in den übrigen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind braun bis braunrot und fluorescieren grün. — Wird an der Luft zu Indoloanthron (S. 325) oxydiert. — Die rot- bis braungelbe Lösung in Natronlauge färbt ungebeizte Baumwolle schwach an; die Färbungen werden an der Luft violettbraun. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

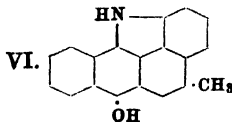
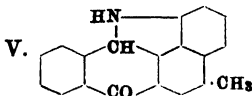
2. Oxo-Verbindungen $C_{19}H_{13}ON$.

1. 3-Oxo-9-phenyl-3.10-dihydro-acridin $C_{19}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-9-phenyl-acridin, S. 235.

10-Methyl-3-oxo-9-phenyl-3.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. Vgl. Anhydro-[10-methyl-3-oxo-9-phenyl-acridiniumhydroxyd], S. 235.

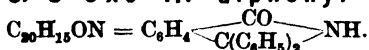


2. 10-Oxo-9.6'-imino-3-methyl-9.10-dihydro-[benzo-1'.2':1.2-anthracen] bzw. 10-Oxy-9.6'-imino-3-methyl-[benzo-1'.2':1.2-anthracen] $C_{19}H_{13}ON$, Formel V bzw. VI, „Methyl-dihydro-indoloanthron“. B. Aus 6'-Nitro-3-methyl-[benzo-1'.2':1.2-anthrachinon] beim Kochen mit Phenylhydrazin (SCHOLL, TRITSCHE, M. 32, 1014). — Grüner Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Alkohol,



ziemlich leicht in kaltem Äther, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in heißem Äther mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz. Schwer löslich in verd. Salzsäure mit roter Farbe. — Wird an der Luft in trockenem Zustand langsam, in alkal. Lösung rasch zu Methyl-indoloanthron (s. u.) oxydiert. — Die Lösung in Natronlauge färbt Baumwolle braun; die Färbungen werden mit Wasser olivgrün, an der Luft violettbraun.

3. 3-Oxo-1.1-diphenyl-isoindolin, 3.3-Diphenyl-phthalimidin

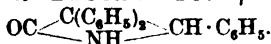


3.3.3-Triphenyl-phthalimidin $C_{28}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(C_6H_5)_2 \diagup \end{array} N \cdot C_6H_5$ (S. 360). Absorptionsspektrum in Alkohol und in konz. Schwefelsäure: PRATT, C. 1914 II, 473.

3.3-Diphenyl-phthalimidin-[methyl-äthyl-essigsäure]-(2) $C_{25}H_{20}O_3N = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(C_6H_5)_2 \diagup \end{array} N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$. B. Aus Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäurechlorid beim Erwärmen mit Benzol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (FREYTAG, B. 48, 655). — Säulen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 283°. Schwer löslich in Petroläther und Äther, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Salzsäure in Phthalophenon und α -Amino-methyläthylessigsäure gespalten. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

3.3-Diphenyl-phthalimidin-[diäthyl-essigsäure]-(2) $C_{26}H_{22}O_3N = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(C_6H_5)_2 \diagup \end{array} N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. B. Aus Phthalimido-diäthyl-essigsäurechlorid beim Erhitzen mit Benzol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (FREYTAG, B. 48, 653). — Krystalle. F: 254° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform und Ligroin, schwer in Äther und Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr auf 140° Phthalophenon und α -Amino-diäthylessigsäure. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe.

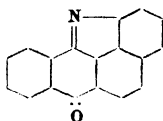
4. Lactam der β -Amino- $\alpha.\alpha.\beta$ -triphenyl-propionsäure $C_{21}H_{17}ON =$



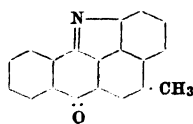
Lactam der β -Anilino- $\alpha.\alpha.\beta$ -triphenyl-propionsäure $C_{27}H_{21}ON =$ $OC \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)_2 \diagdown \\ \diagdown N(C_6H_5) \diagup \end{array} CH \cdot C_6H_5$ (S. 360). Zerfällt beim Kochen in Triphenyläthylen und Phenylisocyanat (STAUDINGER, B. 44, 532).

14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON$.

1. 2.3(CO)-Benzoylen-1-aza-acenaphthylen, „Indoloanthron“ $C_{18}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Dihydro-indoloanthron (S. 324) durch Oxydation in alkal. Lösung mit Hilfe eines Luftstroms (SCHOLL, B. 44, 2376). — Violettbraune Flocken. Sintert bei ca. 160°, schmilzt nicht unterhalb 360°. Unlöslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol mit rotbrauner Farbe. — Wird durch $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung zu Dihydro-indoloanthron (S. 324) reduziert. Reagiert mit Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Dihydro-indoloanthron und Stickstoff. Oxydiert in ätherischer oder benzolischer Lösung Jodwasserstoffsäure und schweflige Säure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.



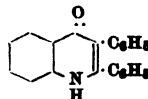
2. 5-Methyl-2.3(CO)-benzoylen-1-aza-acenaphthylen, „Methyl-indoloanthron“ $C_{19}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Methyl-dihydro-indoloanthron (S. 324) in alkal. Lösung beim Durchleiten von Luft (SCHOLL, TERTSCH, M. 32, 1015). — Violetter, krystalliner Niederschlag. Schmilzt nicht unterhalb 360°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit brauner Farbe. — Gibt mit Phenylhydrazin



oder $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung das Ausgangsprodukt. Liefert mit heißen wasserhaltigen Lösungsmitteln eine Verbindung $C_{38}H_{34}O_2N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{38}H_{34}O_2N_2$. B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Erhitzen mit wasserhaltigen Lösungsmitteln, am besten Essigsäure (SCHOLL, TRITSCH, *M.* **32**, 1017). — Schwarz. — Verhält sich gegen Phenylhydrazin und gegen $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung wie das Ausgangsprodukt.

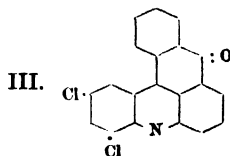
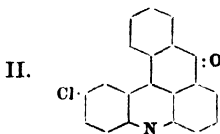
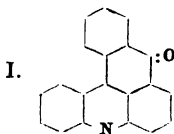
3. 4-Oxo-2,3-diphenyl-1,4-dihydro-chinolin, 2,3-Diphenyl-chinolon-(4) $C_{21}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxy-2,3-diphenyl-chinolin, S. 236.



15. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}ON$.

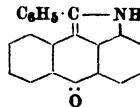
1. 1(CO).9-Benzoylen-acridin, Cöramidonin $C_{30}H_{11}ON$, Formel I.

14-Chlor-cöramidonin $C_{30}H_{10}ONCl$, Formel II. B. Aus (nicht näher beschriebenem) 1-[4-Chlor-anilino]-anthrachinon bei der Einw. wasserentziehender Mittel (Höchstes Farbw., D. R. P. 246337; C. 1912 I, 1644; *Frdl.* **11**, 729). — Braungelbes Pulver. Leicht löslich in Eisessig mit braungelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bordeauxrot. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe goldgelb.

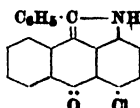


12,14-Dichlor-cöramidonin $C_{30}H_9ONCl_2$, Formel III. B. Aus (nicht näher beschriebenem) 1-[2,4-Dichlor-anilino]-anthrachinon durch Einw. wasserentziehender Mittel (Höchstes Farbw., D. R. P. 246337; C. 1912 I, 1644; *Frdl.* **11**, 729). — Braungelbes Pulver. — Färbt Baumwolle aus der Küpe gelb.

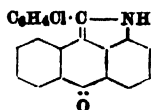
2. 2-Phenyl-3,4(CO)-benzoylen-indol („C-Phenyl-pyrrol-anthron“) $C_{21}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus α -[Anthrachinonyl-(1-amino)]-phenylelessigsäure beim Kochen mit Acetanhydrid und nachfolgenden Kochen mit alkoh. Natronlauge (Höchstes Farbw., D. R. P. 279198; C. 1914 II, 1136; *Frdl.* **12**, 420). — Gelbes Pulver. Löst sich in Eisessig mit rotgelber Farbe und grüner Fluorescenz, in Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluorescenz. — Gibt eine braunrote Küpe.

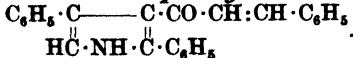
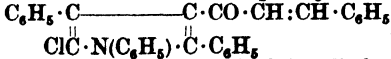


5-Chlor-2-phenyl-3,4(CO)-benzoylen-indol $C_{21}H_{14}ONCl$, s. nebenstehende Formel. B. Aus α -[4-Chlor-anthrachinonyl-(1-amino)]-phenylelessigsäure beim Erhitzen mit Acetanhydrid und nachfolgenden Kochen mit alkoh. Natronlauge (Höchstes Farbw., D. R. P. 279198; C. 1914 II, 1136; *Frdl.* **12**, 420). — Bräunlichgelbes Pulver. Löst sich in Eisessig und Alkohol mit gelber bis roter Farbe und grüner Fluorescenz. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelbbraun. — Gibt eine braunrote Küpe.

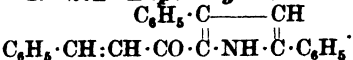
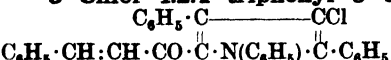


2-[2-Chlor-phenyl]-3,4(CO)-benzoylen-indol $C_{21}H_{13}ONCl$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Chlor- α -[anthrachinonyl-(1-amino)]-phenylelessigsäure beim Erhitzen mit Acetanhydrid und nachfolgenden Kochen mit alkoh. Natronlauge (Höchstes Farbw., D. R. P. 279198; C. 1914 II, 1136; *Frdl.* **12**, 420). — Braunes Pulver. Löslich in Eisessig und Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die Fluorescenz der alkoh. Lösung wird durch Zusatz eines Tropfens Natronlauge außerordentlich verstärkt. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt eine braunrote Küpe.

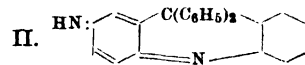
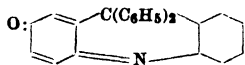


16. Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-31} ON$.Oxo-Verbindungen $C_{25}H_{19}ON$.1. 2,4-Diphenyl-3-cinnamoyl-pyrrol $C_{25}H_{19}ON =$ 5-Chlor-1,2,4-triphenyl-3-cinnamoyl-pyrrol $C_{31}H_{23}ONCl =$ 

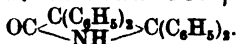
B. Aus 5-Chlor-1,2,4-triphenyl-3-acetyl-pyrrol beim Kochen mit Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (ALMSTRÖM, A. 400, 145). — Gelbliche Krystalschuppen (aus Alkohol). F: 150—151°.

2. 2,4-Diphenyl-5-cinnamoyl-pyrrol $C_{25}H_{19}ON =$ 3-Chlor-1,2,4-triphenyl-5-cinnamoyl-pyrrol $C_{31}H_{23}ONCl =$ 

B. Aus 4-Chlor-1,3,5-triphenyl-2-acetyl-pyrrol beim Kochen mit Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (WIDMAN, A. 400, 126). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 197°. Schwer löslich in siedendem Eisessig.

17. Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-33} ON$.1. 2-Oxo-9,9-diphenyl-2,9-dihydro-acridin $C_{25}H_{17}ON$, Formel I.2-Imino-9,9-diphenyl-2,9-dihydro-acridin, „9,9-Diphenyl-carbasim“ $C_{25}H_{15}N_2$,

Formel II. B. Das Perchlorat entsteht aus 2-Amino-9,9-diphenyl-9,10-dihydro-acridin-hydrochlorid durch Oxydation mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung und Zusatz von Perchlorsäure zur Reaktionslösung (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 385). — Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 160°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit hellgelber Farbe. Löst sich in verd. Mineralsäuren mit goldgelber Farbe. — $C_{25}H_{15}N_2 + HClO_4$. Gelbes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser mit citronengelber Farbe; zersetzt sich beim Erwärmen der wäßr. Lösung. Die Lösungen in Alkohol und Eisessig sind grünlichgelb. Löst sich in ca. 60%iger Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, die auf Zusatz von kaltem Wasser in Hellgelb umschlägt. Wird durch 90%ige Schwefelsäure zersetzt.

2. Lactam der β -Amino- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetraphenyl-propionsäure $C_{27}H_{21}ON =$ Lactam der β -Anilino- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetraphenyl-propionsäure $C_{23}H_{23}ON =$

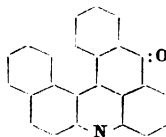
$OC \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown N(C_6H_5) \end{array} C(C_6H_5)_2$. B. Aus 1 Mol Nitrosobenzol und 2 Mol Diphenylketen in Äther + Petroläther (STAUDINGER, JELAGIN, B. 44, 373). Aus Benzophenonanil und Diphenylketen in Äther + Petroläther (ST., J.). — Krystalle (aus Aceton). F: 190—191° (Zers.) (ST., J.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (ST., J.). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung von Tetraphenyläthylen, Phenylisocyanat, Diphenylketen und Benzophenonanil (ST., B. 44, 532).

Lactam der β -[4-Dimethylamino-anilino]- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetraphenyl-propionsäure

$C_{33}H_{39}ON_2 = OC \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown N[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \end{array} C(C_6H_5)_2$. B. Aus 1 Mol 4-Nitroso-dimethylanilin und 2 Mol Diphenylketen in Äther + Petroläther (STAUDINGER, JELAGIN, B. 44, 369). Aus Benzophenon-[4-dimethylamino-anil] und Diphenylketen in Äther + Petroläther (ST., J.). — Krystalle (aus Aceton). Beginnt bei 196° zu sintern, schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung (ST., J.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Chloroform. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt unter Bildung von Diphenylketen (ST., B. 44, 533).

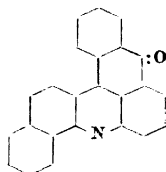
18. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}ON$.1. Oxo-Verbindungen $C_{24}H_{13}ON$.

1. **8(CO).9-Benzoylen-1.2-benzo-acridin, 14.15-Benzo-cöramidonin** $C_{24}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1- β -Naphthyl-amino-anthrachinon beim Erhitzen mit 65%iger Schwefelsäure auf ca. 150° (Höchstler Farbw., D. R. P. 272 614; *C.* 1914 I, 1615; *Frdl.* 11, 690). — Gelbe Prismen (aus Xylol). *F.*: 215°. Leicht löslich in konz. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit β -Naphthol und Zinkchlorid auf 190—210° eine Verbindung $C_{34}H_{19}ON$ (s. u.).



Verbindung $C_{34}H_{19}ON$. *B.* Durch Kondensation von 1-Amino-anthrachinon, 1- β -Naphthylamino-anthrachinon oder 14.15-Benzo-cöramidonin mit β -Naphthol in Gegenwart von Zinkchlorid bei ca. 200° (Höchstler Farbw., D. R. P. 265 725, 272 614; *C.* 1913 II, 1530; 1914 I, 1615; *Frdl.* 11, 689, 690). — Rotes Krystallpulver (aus Pyridin). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Pyridin mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist eosinrot und wird bei Zimmertemperatur allmählich, schneller beim Erwärmen blau; löst sich in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3 -Gehalt) mit blauer Farbe.

2. **8(CO).9-Benzoylen-3.4-benzo-acridin, 12.13-Benzo-cöramidonin** $C_{24}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1- α -Naphthyl-amino-anthrachinon beim Erhitzen mit Schwefelsäure (Höchstler Farbw., D. R. P. 246 337; *C.* 1912 I, 1644; *Frdl.* 11, 729). — Gelbes Pulver. Löst sich in Eisessig mit rotgelber, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe gelb.



2. **6-Oxo-2.4.5.5-tetraphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin** $C_{29}H_{22}ON = (C_6H_5)_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH$
 $OC-NH-\overset{\overset{||}{C}}{C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxo-2.4.5.5-tetraphenyl-5.6-dihydro-pyran (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 225) mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° (STAUDINGER, ENDLE, *A.* 401, 275). — Krystalle (aus Aceton). *F.*: 215—217°.

B. Dioxo-Verbindungen.

1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

1. **Malonsäureimid, Malonimid** $C_3H_3O_2N = H_2C < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NH$.

N-[4'-Amino-p-diphenyl]-malonimid, N.N-Malonyl-benzidin $C_{15}H_{11}O_2N_2 = H_2C < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt der Verbindung $C_{15}H_{11}O_2N_2$ aus Benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 60) zu (LE FÈVRE, *Soc.* 1929, 733).

2. **2.5-Dioxo-pyrrolidin, Bernsteinsäureimid, Succinimid** $C_4H_5O_2N = H_2C - CH_2$
 $OC-NH-CO$ bzw. desmotrope Formen (*S.* 369). *B.* Beim Erwärmen von Bernsteinsäure-

diäthylester mit Harnstoff und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (ROEDER, *B.* 46, 2563). Neben anderen Produkten aus Pyrrol bei der Einw. von Sauerstoff in Gegenwart von Wasser im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 21 I, 621; *B.* 45, 1844) sowie bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ANGELI, *R. A. L.* [5] 24 II, 4; ANG., ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 25 I, 768; *G.* 46 II, 292). — Tritt in zwei festen Formen auf (SCHAUM, SCHAELENG, KLAUSING, *A.* 411, 193). Krystallographisches: STEFFL, *Z. Kr.* 54, 365. *D.*: 1,418 (St.). Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 408. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 11, 114; *A. ch.* [8] 25, 354. Einfluß auf die Krystallform von Ammoniumchlorid: GAUBERT, *C.* 1916 I, 454. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung:

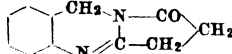
LEY, FISCHER, *B.* **46**, 328; *Z. anorg. Ch.* **82**, 336. Elektrische Leitfähigkeit in 99,8%igem und 80%igem Alkohol: HÄGGLUND, *C.* **1911** II, 825; *J. Chim. phys.* **10**, 226. — Die elektrolitische Reduktion von Succinimid zu Pyrrolidon läßt sich auch an Thallium-Kathoden ausführen (ZERBES, *Z. El. Ch.* **18**, 625). Succinimid liefert mit 1 Mol Hydrazinhydrat in kaltem Alkohol Bernsteinsäure-amid-hydrazid, mit 2 Mol Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol Bernsteinsäuredihydrazid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **92**, 99). Succinimid-silber liefert mit Acetobrom-d-glucose in heißem Xylol Succinimid-N-d-glucosid-tetraacetat (E. FISCHER, *B.* **47**, 1380). — Succinimid erhöht die Wasserlöslichkeit von Quecksilberderivaten der Phenolsulfonsäuren (Chinoin A.-G., KERESZTY, WOLF, D. R. P. 310213; *C.* **1919** II, 204; *Frdl.* **13**, 988). — Succinimid gibt mit der Natriumverbindung des Quecksilbersalicylats ein in Wasser leicht lösliches, alkalibeständiges Produkt (BAYER & Co., D. R. P. 227391; *C.* **1910** II, 1423; *Frdl.* **10**, 1263).

$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Dialyse des beim Erwärmen der wäbr. Lösung auf 70° entstehenden Kupferoxyd-Hydrosols: LEY, WERNER, *B.* **46**, 4045. — $\text{AgC}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$. Geht in Ammoniak-Atmosphäre bei 10° oder bei -18° in die Verbindung $\text{AgC}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} + \text{NH}_3$ über (BRUNI, LEVI, *G.* **46** II, 242). — Verbindungen von Succinimid-silber mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 308. — Magnesiumsalz. Krystallinisch. Lichtabsorption in wäbr. Lösung: LEY, FISCHER, *B.* **46**, 328. Die wäbr. Lösung reagiert alkalisch (LEY, W., *B.* **46**, 4046). Zersetzt sich leicht unter Bildung von Magnesiumhydroxyd und succinamidsaurem Magnesium (LEY, W.). — $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2$. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *C. r.* **159**, 430. Lichtabsorption in wäbr. (LEY, Priv.-Mitt.) Lösung: LEY, F., *Z. anorg. Ch.* **82**, 336. — Verbindung von Succinimid-quecksilber mit dem Natriumsalz der Methylarsonsäure (Methylarsinsäure). Krystalle. Zersetzt sich bei 120° (BERNHARD Nachf., D. R. P. 302156; *C.* **1918** I, 250; *Frdl.* **13**, 987). Löst sich in Wasser zu 8%; unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Wird durch heißes Wasser und durch Mineralsäuren zersetzt.

N-Äthyl-succinimid $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (*S.* 373). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *B.* [4] **11**, 114; *A. ch.* [8] **25**, 354. — Einw. von Benzophenon auf N-Äthyl-succinimid im Sonnenlicht: PATERNO, *G.* **44** I, 249.

N-Phenyl-succinimid, Succinanil $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (*S.* 374). Monoklin prismatisch (STEFFL, *Z. Kr.* **54**, 378). F: 154—155°. D: 1,356.

N-[3-Nitro-phenyl]-succinimid $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (*S.* 375). *B.* Aus 3-Nitro-succinanilsäure beim Erhitzen auf 190° (R. MEYER, LÜDERS, *A.* **415**, 50). — Blättchen (aus Alkohol). F: 174°. Unlöslich in Ammoniak.

N-[2-Nitro-benzyl]-succinimid $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ (*S.* 376). *B.* Aus Succinimid und 2-Nitro-benzylehlorid in siedender Natriumäthylat-Lösung (GABRIEL, *B.* **45**, 714). — Blätter. F: 130°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure die Verbindung nebenstehender Formel (Syst.  No. 3569).

N-Phenacyl-succinimid, ω -Succinimido-acetophenon $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Aus Succinylglycylehlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* **46**, 2413). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°.

Phenylhydrazon $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Aus ω -Succinimido-acetophenon und Phenylhydrazin in Eisessig (SCH., R., *B.* **46**, 2414). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201°.

Succinimido-acetylaceton $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. *B.* Aus N-Brom-succinimid und Natrium-acetylaceton in kaltem Benzol (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3342). — Prismen (aus Methanol). F: 151,5°. Löslich in Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure (nicht näher beschriebenes) salzsaures Amino-acetylaceton. Liefert beim Erwärmen mit Semicarbazid-acetat in Alkohol Amino-acetylaceton-disemicarbazon (Ergw. Bd. III/IV, S. 457).

α -Succinimido- α -benzoyl-aceton $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Aus N-Brom-succinimid und Natrium-benzoyl-aceton in kaltem Benzol (SCH., H., *B.* **47**, 3343). — Krystalle. F: 140°. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure (nicht näher beschriebenes) salzsaures Amino-benzoyl-aceton. Liefert mit Phenylhydrazin in Eisessig 4-Succinimido-3(oder 5)-methyl-1.5(oder 1.3)-diphenyl-pyrazol (Syst. No. 3716).

α' -Succinimido- $\alpha\alpha$ -diacetyl-aceton, C-Succinylglycyl-acetylaceton $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. *B.* Aus Succinylglycylehlorid und Natrium-acetylaceton in absol. Äther in der Wärme (SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* **46**, 2415). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Löslich in Alkalien.

Succinimidoessigsäure, Succinylglycin $C_6H_7O_4N = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Bernsteinsäureanhydrid und Glykokoll im Vakuum bei 170—180° (SCH., R., *B.* 46, 2412). — Krystalle (aus Essigester). *F.*: 113°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Äther.

O.C-Bis-succinylglycyl-acetylaceton $C_{17}H_{18}O_8N_2 = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_4H_4O_2$. *B.* Aus Succinylglycylchlorid und Natrium-acetylaceton in absol. Äther in der Kälte (SCH., R., *B.* 46, 2416). — Nadeln (aus Chloroform und Petroläther). *F.*: 150°. Löslich in Natronlauge unter Zersetzung.

Succinimidoessigsäure-chlorid, Succinylglycylchlorid $C_6H_7O_4NCl = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus Succinylglycin und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (SCH., R., *B.* 46, 2413). — Nadeln (aus Benzol und Petroläther). *F.*: 76°.

Succinimidoessigsäure-anilid, Succinylglycin-anilid $C_{11}H_{13}O_4N_2 = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Succinylglycylchlorid und Anilin (SCH., R., *B.* 46, 2413). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 151°.

Succinimidoessigsäure-phenylhydrazid, Succinylglycin-phenylhydrazid $C_{11}H_{13}O_4N_2 = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Succinylglycylchlorid und Phenylhydrazin (SCH., R., *B.* 46, 2414). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Bis-succinylglycyl-malonsäurediäthylester (S. 331) (SCH., R.). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 213°.

4-Succinimido-benzonitril, N-[4-Cyan-phenyl]-succinimid $C_{11}H_8O_2N_2 = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Cyan-succinanilsäure mit Acetanhydrid (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* 34, 698). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 170° (korr.). Löslich in kaltem Aceton und Chloroform sowie in heißem Alkohol, Wasser, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther.

Succinimidomalonsäure-äthylester-nitril, Succinimido-cyanessigsäureäthylester $C_9H_{10}O_4N_2 = C_4H_4O_2N \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Brom-succinimid und Natrium-cyanessigester in kaltem Benzol (SCHEIBER, HAUN, *B.* 47, 3342). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 110°.

α -Succinimido-acetessigsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_5N = C_4H_4O_2N \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Diacetbernsteinsäureester bei der Einw. von N-Brom-succinimid auf Natrium-acetessigester in Benzol (SCH., H., *B.* 47, 3341). — *F.*: 137°.

α -Succinylglycyl-acetessigsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_5N = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Succinylglycylchlorid und Natrium-acetessigester in absol. Äther (SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* 46, 2415). — Nadeln (aus Chloroform-Petroläther). *F.*: 102°. Löslich in Natronlauge. — Liefert mit Phenylhydrazin in Eisessig eine bei ca. 90° schmelzende Verbindung.

Succinylglycyl-malonsäure-diäthylester $C_{13}H_{17}O_7N = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Bis-succinylglycyl-malonsäurediäthylester bei der Einw. von Succinylglycylchlorid auf Natrium-malonester in siedendem Äther (SCH., R., *B.* 46, 2415). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 55°. — Liefert bei Behandlung mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-succinimidomethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester.

Succinylglycyl-malonsäure-äthylester-nitril, Succinylglycyl-cyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Succinylglycylchlorid und Natrium-cyanessigester in Äther in der Kälte (SCH., R., *B.* 46, 2416). — Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). *F.*: 73°. Löslich in Wasser.

N.N'-[Diphenyl-(4.4)]-di-succinimid, N.N;N'.N'-Disuccinyl-benzidin $C_{22}H_{16}O_4N_4 = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4O_2$. *B.* Durch Erhitzen von Hydrazobenzol oder Benzidin mit Bernsteinsäureanhydrid auf 180° (SIMONYI, *B.* 47, 2660). — Krystalle (aus Nitrobenzol oder Anilin). *F.*: 335°; sublimiert bei weiterem Erhitzen. Löslich in konz. Salpetersäure mit gelber Farbe.

N.N;N'.N'-Disuccinyl-3.5.3'.5'(P)-tetrabrom-benzidin $C_{22}H_{12}O_4N_4Br_4 = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NC_4H_4O_2$. *B.* Aus N.N;N'.N'-Disuccinyl-benzidin und Brom im Rohr bei 180° (S., *B.* 47, 2661). — Krystalle (aus Eisessig + Nitrobenzol). *F.*: 375°.

N.N;N'.N'-Disuccinyl-2.3'(P)-dinitro-benzidin $C_{22}H_{14}O_6N_6 = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NC_4H_4O_2(?)$. *B.* Aus N.N;N'.N'-Disuccinyl-benzidin und rauchender Salpetersäure in Eisessig (S., *B.* 47, 2661). — Orangefarbene Krystalle (aus Anilin + Alkohol). *F.*: 140°. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 180° Bernsteinsäure.

N.N;N'.N'-Disuccinyl-2.3'-dinitro-benzidin $C_{22}H_{14}O_6N_6 = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NC_4H_4O_2$. *B.* Aus 2.3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) und Bernsteinsäureanhydrid bei 150—160° (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* 103, 2078). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 203°.

N.N;N'.N'-Disuccinyl-3,3'-dinitro-benzidin $C_{20}H_{10}O_8N_4 = C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N$. *B.* Aus 3,3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) und Bernsteinsäureanhydrid bei 140° (C., M., Soc. 103, 2078). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). *F.*: 238°. Unlöslich in Alkohol und Benzol.

Bis-succinylglycyl-malonsäurediäthylester $C_{19}H_{22}O_8N_2 = (C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung von Succinylglycylchlorid mit Natrium-malonester in siedendem Äther (SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* 46, 2414). — Blättchen (aus Chloroform + Petroläther). *F.*: 107°. Löslich in Alkalien unter Zersetzung. — Gibt mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure Succinylglycin-phenylhydrazid und 1-Phenyl-3-succinimidomethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester.

N-Xanthyl-succinimid $C_{17}H_{13}O_3N = C_4H_4O_2N \cdot HC < \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} > O$. *B.* Aus Xanthydrol und Succinimid (FOSSE, *C. r.* 158, 1434; *A. ch.* [9] 6, 40). — Krystalle (aus Xylol). *F.*: 245° bis 247° (unkorr.). — Geht bei Einw. von Kalilauge in N-Xanthyl-bernsteinsäuremonosamid über.

Succinimid-N-d-glucosid-tetraacetat $C_{18}H_{23}O_{11}N = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_7O(O \cdot CO \cdot CH_3)_4$ s. Syst. No. 4753 E.

N-Chlor-succinimid, Succinchlorimid $C_4H_4O_2NCl$ (*S.* 380). Rhombisch (bipyramidal?) (STEFFL, *Z. Kr.* 54, 373). *F.*: 148°. *D.*: 1,65.

N-Brom-succinimid, Succinbromimid $C_4H_4O_2NBr$ (*S.* 380). Rhombisch bisphenoidisch (STEFFL, *Z. Kr.* 54, 374). *F.*: 173—175° (St.). *D.*: 2,098 (St.). — Gibt in Benzol-Lösung mit Natrium-acetylaceton Succinimidacetylaceton, mit Natrium-benzoylacetone α -Succinimido- α -benzoyl-aceton, mit Natrium-malonester Succinimid und Äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester, mit Natrium-cyanessigester Succinimido-cyanessigsäureäthylester, mit Natrium-acetessigester Diacetbernsteinsäureester und geringe Mengen α -Succinimido-acetessigsäureäthylester (SCHEIBER, HAUN, *B.* 47, 3341).

N-Jod-succinimid, Succiniodimid $C_4H_4O_2NI$ (*S.* 380). *D.*: 2,245 (STEFFL, *Z. Kr.* 54, 375).

N-Amino-succinimid, N.N-Succinyl-hydrazin $C_4H_4O_2N_2 = C_4H_4O_2N \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäurediäthylester mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol im Rohr auf 120—130° (CURTIUS, *J. pr.* [2] 92, 102). — Äußerst hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen oder beim Auflösen in Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern der Lösung eine amorphe, bei 255—258° schmelzende Substanz, die beim Kochen mit Schwefelsäure Hydrazin abspaltet. Gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure Succinimid. Liefert bei Einw. von überschüssigem Hydrazinhydrat in der Kälte Bernsteinsäuredihydrazid. — Hydrochlorid. Krystallinisch. Zersetzt sich bei 150°, ist bei 280° noch nicht völlig geschmolzen.

N-Benzal-amino-succinimid, N-Benzal-N'.N'-succinyl-hydrazin $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4O_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Amino-succinimid und Benzaldehyd in Wasser (C., *J. pr.* [2] 92, 104). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 172—173°. Löslich in heißem Äther.

N-Diacetyl-amino-succinimid, N.N-Diacetyl-N'.N'-succinyl-hydrazin $C_8H_{10}O_4N_2 = C_4H_4O_2N \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N-Amino-succinimid und heißem Acetanhydrid (C., *J. pr.* [2] 92, 104). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 69—70°.

3. Dioxo-Verbindungen $C_5H_7O_2N$.

1. **2,6-Dioxo-piperidin, Glutarsäureimid, Glutarimid** $C_5H_7O_2N = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO$ (*S.* 382). Monoklin prismatisch (STEFFL, *Z. Kr.* 54, 372). *F.*: 154,5° (St.). *D.*: 1,393 (St.). — Gibt mit dem Natriumsalz der 6-Chlor-2-hydroxymercuri-benzoesäure eine krystallinische, in Wasser mit neutraler Reaktion lösliche Doppelverbindung (BAYER & Co., *D. R. P.* 229574; *C.* 1911 I, 275; *Frdl.* 10, 1265).

N-Phenyl-glutarimid, Glutaranil $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5O_2N \cdot C_5H_5$ (*S.* 383). Monoklin prismatisch (STEFFL, *Z. Kr.* 54, 384). *D.*: 1,304.

2. **2,5-Dioxo-3-methyl-pyrrolidin, Methylbernsteinsäure-imid, Brenzweinsäureimid** $C_5H_7O_2N = \begin{smallmatrix} H_2C & & CH \cdot CH_3 \\ | & & | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{smallmatrix}$.

Methylbernsteinsäure-anil, Brenzweinsäure-anil $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_6H_5$ (S. 384). B. {Aus dem sauren Anilinsalz der Brenzweinsäure (KLING, B. 30, 3040); MORRELL, Soc. 105, 2703}. — Nadeln (aus Wasser). F: 109—110°. Löst sich in ca. 40 Tln. siedendem Wasser und in ca. 360 Tln. Wasser von 16°; sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform und Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 2 isomere Brenzweinsäure-monoanilide (Ergw. Bd. XI/XII, S. 210).

3. **Äthylmalonsäure-imid** $C_5H_7O_2N = C_2H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} NH$.

Äthylmalonsäure-[4'-amino-p-diphenyl-imid] $C_{17}H_{15}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt vermutlich der Verbindung $C_{17}H_{15}O_2N_2$ aus Benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 60) zu. (vgl. LE FÈVRE, Soc. 1929, 733).

4. **Dioxo-Verbindungen** $C_6H_9O_2N$.

1. **3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin** bzw. **3-Oxy-5-oxo-2.2-dimethyl- Δ^3 -pyrrolin**, **3-Oxy-2.2-dimethyl- Δ^3 -pyrrolon-(5)** $C_6H_9O_2N = \begin{smallmatrix} H_2C & CO \\ | & | \\ OC \cdot NH & \cdot C(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$

bzw. $\begin{smallmatrix} HC & = & C \cdot OH \\ | & & | \\ OC \cdot NH & \cdot & C(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$, $\gamma\gamma$ -**Dimethyl-tetramsäure**. B. Aus 1-Acetyl-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester beim Kochen mit 3 Mol 2n-Natronlauge (DE WYL, Dissert. [Bonn 1913], S. 57). Aus 1-[2-Carboxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester oder dem entsprechenden Äthylester beim Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbad (GABRIEL, B. 47, 3036). — Prismen (aus Essigester). F: 126° bis 127° (DE W.), 125—125,5° (G.). Löslich in Wasser (DE W.; G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $4,3 \times 10^{-7}$ (DE W., Dissert., S. 59). Neutralisiert 1 Mol Natronlauge (G.). — Gibt bei Behandlung mit Bromwasser 4.4-Dibrom-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin (G.). Liefert bei Einw. von Benzaldehyd bei ca. 160° 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-4-benzal-pyrrolidin (G.). — Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune, mit Kaliumnitrit eine dunkelrote Färbung (DE W.; G.). — $NaC_6H_9O_2N$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (DE W.).

5-Oxo-3-oximino-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_6H_{10}O_2N_2 = \begin{smallmatrix} H_2C & & C \cdot N \cdot OH \\ | & & | \\ OC \cdot NH & \cdot & C(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$. B.

Aus äquimolekularen Mengen 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin, Hydroxylamin-hydrochlorid und verd. Natronlauge (GABRIEL, B. 47, 3037). — Prismen. F: 205—206° (Zers.). Trübt sich beim Aufbewahren über Schwefelsäure.

5-Oxo-3-hydrazono-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_6H_{11}ON_2 = \begin{smallmatrix} H_2C & & C \cdot N \cdot NH_2 \\ | & & | \\ OC \cdot NH & \cdot & C(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$. B.

Aus 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und Hydrazin (G., B. 47, 3037). — Prismen (aus Alkohol). Erweicht von 183° an unter Gelbfärbung, zersetzt sich bei 200—203°.

5-Oxo-3-phenylhydrazono-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{13}H_{13}ON_2 = \begin{smallmatrix} H_2C & & C \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ OC \cdot NH & \cdot & C(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$. B. Aus 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und ca. 1 Mol Phenyl-

hydrazin in verd. Essigsäure (G., B. 47, 3037). — Nadeln oder Prismen. Schmilzt bei 173° unter Rotfärbung.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin, **N-[3-Carbomethoxy-benzoyl]- $\gamma\gamma$ -dimethyl-tetramsäure** $C_{18}H_{15}O_5N = \begin{smallmatrix} OC \cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ H_2C & & CO \end{smallmatrix} N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-di-

methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester oder -äthylester beim Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (G., B. 46, 1333, 1337). — Nadeln (aus Methanol). F: 210° bis 211°. — Liefert bei Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3-methoxy-2.2-dimethyl- Δ^3 -pyrrolon-(5). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3-acetoxy-2.2-dimethyl- Δ^3 -pyrrolon-(5). — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelkirschrote Färbung. — $NH_4C_{18}H_{15}O_5N$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin, N-[2-Carbäthoxy-benzoyl]- γ,γ -dimethyl-tetramsäure $C_{16}H_{17}O_5N = \begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

B. Analog der vorangehenden Verbindung (GABRIEL, *B.* 46, 1328, 1340). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 198—199° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser mit saurer Reaktion; leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. — $\text{NH}_4\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$. Nadeln.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-5-oxo-3-oximino-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{15}H_{15}O_5N_2 = \begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und Hydroxylamin-Lösung auf dem Wasserbad (G., *B.* 46, 1334). — Prismen (aus Methanol). F: 210° (Zers.). Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe, unlöslich in Ammoniak.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-5-oxo-3-oximino-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{15}H_{15}O_5N_2 = \begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (G., *B.* 46, 1331). — Prismen (aus Alkohol). F: 193° (Zers.). Löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe, unlöslich in Ammoniak.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-5-oxo-3-hydrazono-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{15}H_{17}O_4N_3 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und Hydrazin-Lösung (G., *B.* 46, 1334). — Prismen (aus Methanol). F: 222—223°. Löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe, unlöslich in Ammoniak.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-4.4-dichlor-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{15}H_{13}O_5\text{NCl}_2 = \begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{Cl}_2\text{C} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und Chlor in Chloroform (G., *B.* 46, 1336). — Prismen (aus Methanol). F: 172—173°. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure und Eisessig 4.4-Dichlor-2-amino-2-methyl-butanon-(3).

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-4.4-dichlor-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{15}H_{13}O_5\text{NCl}_2 = \begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{Cl}_2\text{C} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (G., *B.* 46, 1330). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—126,5°. Unlöslich in Alkalien. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure und Eisessig 4.4-Dichlor-2-amino-2-methyl-butanon-(3).

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-4-brom-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{15}H_{14}O_5\text{NBr} = \begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{BrHC} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und 2 Atomen Brom in Chloroform (G., *B.* 46, 1335). — Prismen (aus Eisessig oder Methanol). F: 221° (Zers.). Löslich in Wasser mit saurer Reaktion; löslich in Alkalien und Ammoniak. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure 4-Brom-2-amino-2-methyl-butanon-(3). — $\text{NH}_4\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NBr}$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-4-brom-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{15}H_{14}O_5\text{NBr} = \begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{BrHC} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (G., *B.* 46, 1329). — Wasserfreie Krystalle (aus Eisessig), Nadeln mit 1 H_2O (aus 50%iger Essigsäure). Schmilzt wasserfrei bei 159—160°, wasserhaltig bei 121—122° unter Abgabe des Krystallwassers. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure 4-Brom-2-amino-2-methyl-butanon-(3).

4.4-Dibrom-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin, α,α -Dibrom- γ,γ -dimethyl-tetramsäure $C_5H_7O_5\text{NBr}_2 = \begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{Br}_2\text{C} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{NH}$. *B.* Aus 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und überschüssigem Brom in wäBr. Lösung (G., *B.* 47, 3036). — Tafeln (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 200° gelb. F: 234—236° (Zers.).

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-4.4-dibrom-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{15}H_{13}O_5\text{NBr}_2 = \begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{Br}_2\text{C} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin und überschüssigem Brom in Chloroform (G., *B.* 46, 1335). — Nadeln (aus Methanol). F: 193°.

1. [2-Carbäthoxy-benzoyl]-4.4-dibrom-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin $C_{16}H_{16}O_2NBr_2 = \begin{matrix} OC \cdot C(CH_3)_2 \\ Br_2C \text{---} CO \end{matrix} \rangle N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (G., B. 46, 1330). — Prismen. F: 155°.

2. 2.5-Dioxo-3.3-dimethyl-pyrrolidin, $\alpha\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure-imid $C_8H_{10}O_2N = \begin{matrix} H_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$ (S. 387). Monoklin prismatisch (SORBT, Arch. Sci. phys. nat. Genève [3] 16 [1886], 466; STEFL, Z. Kr. 54, 367; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 470). F: 105° bis 107° (St.). D: 1,244 (St.).

$\alpha\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure-anil $C_{11}H_{12}O_2N = (CH_3)_2C_4H_2O_2N \cdot C_6H_5$ (S. 387). Monoklin prismatisch (STEFL, Z. Kr. 54, 380). F: 85,5° (KISHNER, ZK. 42, 1219; C. 1911 I 543). D: 1,247 (St.).

3. 2.5-Dioxo-3.4-dimethyl-pyrrolidin, $\alpha\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure-imid $C_8H_{10}O_2N = \begin{matrix} CH_3 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3 \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$. Imid der niedrigschmelzenden $\alpha\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure (S. 389). Monoklin prismatisch (STEFL, Z. Kr. 54, 366). F: 109—110°. D: 1,284.

Anil der niedrigschmelzenden $\alpha\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure $C_{11}H_{12}O_2N = (CH_3)_2C_4H_2O_2N \cdot C_6H_5$ (S. 389). Rhombisch bipyramidal (STEFL, Z. Kr. 54, 379). D: 1,253.

5. Dioxo-Verbindungen $C_7H_{11}O_2N$.

1. 2.6-Dioxo-3.3-dimethyl-piperidin, $\alpha\alpha$ -Dimethyl-glutarsäure-imid $C_7H_{11}O_2N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_3 \cdot C(CH_3)_2 \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$.

$\alpha\alpha$ -Dimethyl-glutarsäure-anil $C_{15}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_4O_2N \cdot C_6H_5$ (S. 390). Tafeln (aus Methanol). F: 122—122,5° (KISHNER, ZK. 42, 1220; C. 1911 I, 543).

2. 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin, $\beta\beta$ -Dimethyl-glutarsäure-imid $C_7H_{11}O_2N = \begin{matrix} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_3 \\ OC \text{---} NH \text{---} CO \end{matrix}$ (S. 391). B. Beim Leiten von Ammoniak über auf 180° erhitztes $\beta\beta$ -Dimethyl-glutarsäure-anhydrid (KOMPPA, C. 1912 I, 1472). Bei der Destillation von 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-dicarbonensäure-(3.5) (Syst. No. 3369) (THOLE, THORPE, Soc. 99, 434). Beim Kochen von 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin (Syst. No. 3367), 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3369) und deren Amid (Syst. No. 3369) und von 2-Oxo-6-imino-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (Syst. No. 3369) mit Alkalilauge (TH., TH., Soc. 99, 431, 432, 433, 434). Entsteht auf dieselbe Weise aus den Verbindungen der Formeln

$\begin{array}{c} OC \text{---} CH \text{---} CO \\ \quad \quad \\ HN \quad C(CH_3)_2 \quad NH \\ \quad \quad \\ OC \text{---} CH \text{---} CO \end{array}$	$\begin{array}{c} OC \text{---} CH \text{---} C \text{---} NH \\ \quad \quad \\ HN \quad C(CH_3)_2 \quad NH \\ \quad \quad \\ HN \text{---} C \text{---} CH \text{---} CO \end{array}$
I.	II.

Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser (K.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol 4.4-Dimethyl-piperidin (K.).

3. 3.5-Dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin, γ -Methyl- γ -äthyl-tetramsäure $C_7H_{11}O_2N = \begin{matrix} H_2C \text{---} CO \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3) \cdot C_2H_5 \end{matrix}$.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin $C_{16}H_{17}O_2N = \begin{matrix} OC \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \\ H_2C \text{---} CO \end{matrix} \rangle N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester oder -äthylester beim Erhitzen mit Wasser (PFÄHLER, B. 46, 1712, 1714). — Krystalle (aus Methanol). F: 209°. Löslich in Ammoniak.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin $C_{17}H_{19}O_2N = \begin{matrix} OC \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \\ H_2C \text{---} CO \end{matrix} \rangle N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (Fr., B. 46, 1711, 1713). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186—187°.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-4.4-dibrom-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin
 $C_{16}H_{18}O_4NBr_2 = \begin{array}{c} OC \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \\ Br_2C \text{---} CO \end{array} N \cdot CO \cdot C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin und überschüssigem Brom in Chloroform (Pr., B. 46, 1712). — Krystalle. F: 166—167°.

4. 2.5-Dioxo-3.3.4-trimethyl-pyrrolidin, Trimethylbernsteinsäure-imid
 $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \text{---} C(CH_3)_2 \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. Imid der inakt. Trimethylbernsteinsäure (S. 394). Rhombisch (STEFFL, Z. Kr. 54, 368). D: 1,146.

Anil der inakt. Trimethylbernsteinsäure $C_{13}H_{15}O_2N = (CH_3)_3C \cdot HO_2N \cdot C_6H_5$ (S. 394). Rhombisch bipyramidal (STEFFL, Z. Kr. 54, 381). D: 1,24.

5. Diäthylmalonsäure-imid $C_7H_{11}O_2N = (C_2H_5)_2C \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array} NH$.

Diäthylmalonsäure - [4'-amino-p-diphenylimid] $C_{19}H_{20}O_2N_2 = (C_2H_5)_2C \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array} N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt vermutlich der Verbindung $C_{19}H_{20}O_2N_2$ aus Benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 61) zu (vgl. LE FÈVRE, Soc. 1929, 733).

6. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{13}O_2N$.

1. 2.5-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin, β -Methyl- β -äthyl-glutar-säure-imid $C_8H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \\ OC \text{---} NH \text{---} CO \end{array}$. B. Beim Kochen von 2.6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (Syst. No. 3369) und von 2-Oxo-6-imino-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (Syst. No. 3369) mit verd. Kalilauge (THOLE, THORPE, Soc. 99, 439). Entsteht auf dieselbe Weise aus den Verbindungen der Formeln I und II

$$\begin{array}{ccc} \text{I.} & \begin{array}{c} OC \text{---} CH \text{---} CO \\ | \quad | \quad | \\ HN \quad CH_3 \cdot C \cdot C_2H_5 \quad NH \\ | \quad | \quad | \\ OC \text{---} CH \text{---} CO \end{array} & \text{II.} \quad \begin{array}{c} OC \text{---} CH \text{---} C:NH \\ | \quad | \quad | \\ HN \quad CH_3 \cdot C \cdot C_2H_5 \quad NH \\ | \quad | \quad | \\ HN: C \text{---} CH \text{---} CO \end{array} \end{array}$$
(Syst. No. 3629) (TH., TH., Soc. 99, 442). — Tafeln (aus Wasser). F: 127°. Schwer löslich in Äther. — $AgC_8H_{12}O_2N$.

2. 2.5-Dioxo-3.3.4.4-tetramethyl-pyrrolidin, Tetramethylbernsteinsäure-imid $C_8H_{13}O_2N = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ (S. 397). Monoklin prismatisch (STEFFL, Z. Kr. 54, 369). D: 1,185. — $AgC_8H_{12}O_2N$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol; sehr leicht in wäßr. Ammoniak (Str., Dissert. Techn. Hochsch. München [1914], S. 6).

Tetramethylbernsteinsäure - anil $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$ (S. 397). Monoklin prismatisch (Str., Z. Kr. 54, 382). D: 1,199.

Tetramethylbernsteinsäure - chlorimid $C_8H_{13}O_2NCl = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ OC \cdot NCl \cdot CO \end{array}$. B. Aus Tetramethylbernsteinsäure-imid durch Einw. von Chlorkalk-Lösung und verd. Essigsäure in wäßr. Alkohol (Str., Dissert. Techn. Hochsch. München [1914], S. 5; Z. Kr. 54, 375). — Krystalle (aus Benzol). Rhombisch bipyramidal. F: 97—98°. D: 1,303. Unlöslich in Tetra-chlorkohlenstoff, schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Aceton und Äthyl-acetat. — Geht beim Umkrystallisieren aus Aceton, Äthylacetat oder Alkohol in Tetra-methylbernsteinsäure-imid über.

Tetramethylbernsteinsäure - bromimid $C_8H_{13}O_2NBr = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ OC \cdot NBr \cdot CO \end{array}$. B. Aus Tetramethylbernsteinsäure-imid und alkal. Natriumhypobromit-Lösung in der Kälte (Str., Dissert. Techn. Hochsch. München [1914], S. 5; Z. Kr. 54, 376). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). Rhombisch bipyramidal. F: 146—148°. D: 1,578. Leicht löslich in Aceton und Äthylacetat, schwer in Wasser, Äther und Benzol.

Tetramethylbernsteinsäure-jodimid $C_8H_{12}O_2NI = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NI \cdot CO \end{array}$. B. Aus

dem Silbersalz des Tetramethylbernsteinsäure-imids und Jod in Benzol (Str., Dissert. Techn. Hochsch. München [1914], S. 6; Z. Kr. 54, 377). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). Rhombisch pyramidal. Sintert bei 180° und schmilzt bei 195°. D: 1,816. Leicht löslich in Aceton und Äthylacetat, schwer in Wasser und Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff.

7. 2.6-Dioxo-3.3-diäthyl-piperidin, α,α -Diäthyl-glutarsäure-imid
 $C_9H_{14}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH_3 \cdot C(C_2H_5)_2 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$.

α,α -Diäthyl-glutarsäure-anil $C_{15}H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2C_6H_4O_2N \cdot C_6H_5$. B. Aus α,α -Diäthyl-glutarsäure-monocanilid bei kurzem Erhitzen auf Siedetemperatur (KISHNER, Ж. 43, 1155; C. 1912 I, 1002). — Nadeln (aus Benzol). F: 163°.

8. 2.5-Dioxo-3.4-dimethyl-3.4-diäthyl-pyrrolidin, α,α' -Dimethyl- α,α' -diäthyl-bernsteinsäure-imid $C_{10}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CO \\ | \qquad \qquad | \\ C_2H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CO \end{array} > NH$. B. Aus dem bei 98,5° schmelzenden α,α' -Dimethyl- α,α' -diäthyl-bernsteinsäure-anhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 232) beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (STEFL, Dissert. Techn. Hochsch. München [1914], S. 12; Z. Kr. 54, 370). — Krystalle (aus Äthylacetat). Monoklin prismatisch. F: 98°. D: 1,19. Leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

α,α' -Dimethyl- α,α' -diäthyl-bernsteinsäure-anil $C_{16}H_{21}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CO \\ | \qquad \qquad | \\ C_2H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CO \end{array} > N \cdot C_6H_5$. B. Aus dem flüssigen α,α' -Dimethyl- α,α' -diäthyl-bernsteinsäure-anhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 232) beim Kochen mit Anilin (Str., Dissert. Techn. Hochsch. München [1914], S. 13; Z. Kr. 54, 383). — Krystalle (aus Petroläther). Monoklin prismatisch. F: 55°. D: 1,181. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

9. 2.5-Dioxo-3.3.4.4-tetraäthyl-pyrrolidin, Tetraäthylbernsteinsäure-imid $C_{18}H_{27}O_2N = \begin{array}{c} (C_2H_5)_2C \text{---} C(C_2H_5)_2 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Durch Erhitzen von Tetraäthyl-bernsteinsäure-anhydrid mit 10%igem Ammoniak im Rohr auf 110—120° (STEFL, Dissert. Techn. Hochsch. München [1914], S. 14; Z. Kr. 54, 371). — Krystalle (aus Essigester). Triklin pinakoidal. F: 96—97°. D: 1,166. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther.

2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

1. 2.5-Dioxo- Δ^2 -pyrrolin, Maleinsäureimid, Maleinimid $C_4H_3O_2N = \begin{array}{c} HC=CH \\ | \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ (S. 399). B. Bei der Oxydation von „Pyrrolschwarz“ (S. 36) mit Chromschwefelsäure (ANGELL, R. A. L. [5] 27 I, 210; G. 48 II, 21).

5-Oxo-2-oximino- Δ^2 -pyrrolin, Maleinimid-monoxim $C_4H_3O_2N_2 = \begin{array}{c} HC=CH \\ | \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot N \cdot OH \end{array}$. B. Aus dem Äthyläther (S. 337) durch Einw. von kalten verdünnten Mineralsäuren (CUSMANO, R. A. L. [5] 26 II, 130; G. 47 II, 180). — Nadeln (aus Wasser). F: 205° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und in siedendem Wasser, schwer in Äther. Löslich in Alkalilösungen und Alkalicarbonat-Lösungen mit gelber Farbe. — Entfärbt Permanganat-Lösung. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Säuren unter Bildung von Hydroxylamin und Ammoniak. Liefert bei Behandlung mit Brom in wäßr. Lösung Fumarsäure und Brommaleinsäure-imid. Das Natriumsalz gibt mit Äthyljodid in siedendem Alkohol N-Äthyl-maleinimid-monoxim (?) (S. 337). — $NaC_4H_3O_2N_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 100° explosionsartig.

Maleinimid-mono-oximäthyläther $C_6H_5O_2N_2 = \begin{array}{c} HC=CH \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C:N \cdot O \cdot C_6H_5 \end{array}$ (?). B. Bei der Einw. von Äthylnitrit auf Pyrrol in Natriumäthylat-Lösung (C., R. A. L. [5] 26 II, 129; G. 47 II, 180). — Nadeln (aus Äther). F: ca. 100° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in warmem Wasser unter allmählicher Verseifung. — Geht bei Einw. von kalten verdünnten Mineralsäuren in Maleinimid-monoxim über. — $AgC_6H_5O_2N_2$. Gelbliche Flocken. Zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig.

N-Äthyl-maleinimid-monoxim (?) $C_6H_5O_2N_2 = \begin{array}{c} HC=CH \\ | \\ OC \cdot N(C_2H_5) \cdot C:N \cdot OH \end{array}$ (?). B. Aus dem Natriumsalz des Maleinimid-monoxims und Äthyljodid in siedendem Alkohol (C., R. A. L. [5] 26 II, 130; G. 47 II, 181). — Hellgelbe Nadeln. F: 55–60°. — Wird durch kalte verdünnte Mineralsäuren nicht verändert.

Brommaleinsäure-imid $C_4H_2O_2NBr = \begin{array}{c} HC=C \cdot Br \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ (S. 403). B. Aus Maleinimid-monoxim (s. o.) beim Behandeln mit Bromwasser (CUSMANO, R. A. J. [5] 26 II, 131; G. 47 II, 182). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: LEY, FISCHER, B. 46, 328, 329.

Dibrommaleinsäure-imid $C_4H_2O_2NBr_2 = \begin{array}{c} BrC=CBr \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ (S. 404). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: LEY, FISCHER, B. 46, 328, 329.

N-Phenyl-dijodmaleinsäureimid, Dijodmaleinsäure-anil $C_{10}H_6O_2NI_2 = \begin{array}{c} IC=CI \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Durch Einw. von Anilin auf Dijodmaleinsäure oder Dijodmaleinsäureanhydrid in heißem Eisessig oder Alkohol (CLARKE, BOLTON, Am. Soc. 36, 1905, 1906). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 171–172° (unkorr.). Löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol und heißem Alkohol. — Geht bei weiterer Einw. von Anilin in Anilino-maleinsäure-anil (S. 432) über.

N-Anilino-dijodmaleinsäureimid, $\beta\beta$ -[Dijodmaleinyl]-phenylhydrazin $C_{10}H_6O_2N_2I_2 = \begin{array}{c} IC=CI \\ | \\ OC \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Dijodmaleinsäure in siedendem 50%igem Alkohol oder auf Dijodmaleinsäureanhydrid in Alkohol oder Eisessig (CL., B., Am. Soc. 36, 1906, 1907). — Orangefarbene Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 170° (unkorr.; Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe.

2. Dioxo-Verbindungen $C_6H_5O_2N$.

1. **2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin** $C_6H_5O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CH \end{array}$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxy-pyridin.

1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin $C_6H_7O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH \\ | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot CH \end{array}$ bezw. desmotrope Formen (S. 405). B. Aus Ricininsäure beim Kochen mit 57%iger Schwefelsäure (WINTERSTEIN, KELLER, WEINHAGEN, Ar. 255, 533) oder mit Barytwasser (BÖTTCHER, B. 51, 686), in geringer Menge auch beim Kochen mit 40%iger Kalilauge (B.). Aus Ricinin oder Ricininsäure beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 140° (W., K., W., Ar. 255, 529). — Wasserfreie Nadeln (aus Wasser) (W., K., W.), Krystalle (aus Aceton) (B.). F: 170° (W., K., W.), 171° (B.). — Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz nicht reduziert (W., K., W.). — Farb- und Fällungsreaktionen: W., K., W. — $2C_6H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei 184–186° (W., K., W.).

2. **2.5-Dioxo-3-methyl- Δ^3 -pyrrolin, Methylmaleinsäure-imid, Citraconsäure-imid, Citraconimid** $C_6H_5O_2N = \begin{array}{c} HC=C \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ (S. 406). Tafeln (aus Wasser).

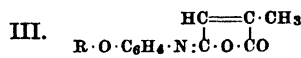
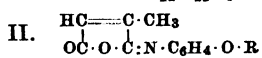
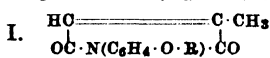
Monoklin (STEFFL, Z. Kr. 54, 373). D: 1,410.

N-Phenyl-citraconimid, Citraconanil $C_{11}H_9O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_6H_5$ (S. 407). Krystallographisches: STEFFL, Z. Kr. 54, 385. D: 1,283. Löst sich in Duroil und Anilin mit

grünlichgelber, in Dimethylanilin und geschmolzenem Hydrochinon mit orangegelber, in o-Kresolmethyläther mit blaßgelber Farbe (PFEIFFER, BÖTTLEB, *B.* 51, 1827).

N-[4-Oxy-phenyl]-citraconimid $C_{11}H_9O_3N$, Formel I ($R=H$), vielleicht auch **N-[4-Oxy-phenyl]-citraconisoimid** $C_{11}H_9O_3N$, Formel II oder III ($R=H$) (*S.* 408). Gibt beim Behandeln mit Alkalilaugen oder Alkalicarbonat-Lösungen N-[4-Oxy-phenyl]-citraconamidsäure (PUTTI, *G.* 40 I, 529).

N-[4-Methoxy-phenyl]-citraconimid $C_{12}H_{11}O_3N$, Formel I ($R=CH_3$), vielleicht auch **N-[4-Methoxy-phenyl]-citraconisoimid** $C_{12}H_{11}O_3N$, Formel II oder III ($R=CH_3$)



(*S.* 408). Gibt beim Behandeln mit Alkalien oder Alkalicarbonat-Lösungen N-[4-Methoxy-phenyl]-citraconamidsäure (P., *G.* 40 I, 529).

N-[4-Äthoxy-phenyl]-citraconimid $C_{13}H_{13}O_3N$, Formel I ($R=C_2H_5$), vielleicht auch **N-[4-Äthoxy-phenyl]-citraconisoimid** $C_{13}H_{13}O_3N$, Formel II oder III ($R=C_2H_5$) (*S.* 408). Gibt beim Behandeln mit Alkalilaugen oder Alkalicarbonat-Lösungen N-[4-Äthoxy-phenyl]-citraconamidsäure (P., *G.* 40 I, 530).

N-[3.5-Dichlor-anilino]-citraconimid, β, β -Citraconyl-3.5-dichlor-phenylhydrazin $C_{11}H_5O_2N_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.5-Dichlor-phenylhydrazin mit Citraconsäureanhydrid (CHATTAWAY, ELLINGTON, *Soc.* 109, 590). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 156,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

N-[3.5-Dibrom-anilino]-citraconimid, β, β -Citraconyl-3.5-dibrom-phenylhydrazin $C_{11}H_5O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CH., *E.*, *Soc.* 109, 590). — Gelbe Prismen (aus Benzol). *F.*: 155°. Leicht löslich in Benzol.

N-[4-Brom-2-methyl-anilino]-citraconimid, β, β -Citraconyl-4-brom-2-methyl-phenylhydrazin $C_{12}H_{11}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot NH \cdot C_6H_4Br \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* 109, 586). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 176°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

N-[2-Brom-4-methyl-anilino]-citraconimid, β, β -Citraconyl-2-brom-4-methyl-phenylhydrazin $C_{12}H_{11}O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4Br \cdot NH \cdot C_6H_4Br \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CH., *H.*, *Soc.* 109, 586). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 102°.

3. **2.5-Dioxo-3-methylen-pyrrolidin, Itaconsäure-imid, Itaconimid** $C_5H_5O_2N = \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \cdots \text{C} \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$.

N-[2-Methoxy-phenyl]-itaconimid $C_{12}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Itaconsäureanhydrid und o-Anisidin bei 120—130° im Kohlendioxyd-Strom (PUTTI, *G.* 40 I, 556). — Krystallpulver (aus Alkohol). *F.*: 112—113°. Löslich in Alkohol, Benzol und Aceton.

N-[4-Oxy-phenyl]-itaconimid $C_{10}H_7O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (*S.* 411). Gibt beim Behandeln mit verd. Natronlauge N-[4-Oxy-phenyl]-itaconamidsäure vom Schmelzpunkt 118—119° (PUTTI, *G.* 40 I, 536).

N-[4-Methoxy-phenyl]-itaconimid $C_{12}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (*S.* 411). Gibt beim Behandeln mit verd. Natronlauge N-[4-Methoxy-phenyl]-itaconamidsäure vom Schmelzpunkt 144—145° (PUTTI, *G.* 40 I, 538).

N-[4-Äthoxy-phenyl]-itaconimid $C_{14}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (*S.* 411). Gibt beim Behandeln mit verd. Natronlauge N-[4-Äthoxy-phenyl]-itaconamidsäure vom Schmelzpunkt 148—149° (PUTTI, *G.* 40 I, 541).

3. Dioxo-Verbindungen $C_6H_7O_2N$.

1. **4.6-Dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin** $C_6H_7O_2N = \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 4.6-Dioxy-2-methyl-pyridin.

1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \cdots \text{CO} \cdots \text{CH} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-4.6-dioxy-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (ZONF., PETRENKO-KRITSCHENKO, *Ж.* 45, 1096; *C.* 1914 I, 676). — Tafeln (aus Wasser). *F.*: 270—271°.

Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Chloroform. Löslich in warmen konzentrierten Mineralsäuren. — Gibt beim Erwärmen mit Acetanhydrid 1-Phenyl-4-acetoxy-2-methylpyridon-(6). Liefert mit Benzaldehyd in alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-4,6-dioxo-2-methyl-5-benzal-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin. — Gibt in alkoh. Lösung eine schwache Eisenchlorid-Reaktion.

2. **2,6-Dioxo-4-methyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridin, β -Methyl-glutaconsäure-imid** $C_6H_7O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3) : CH \\ | \quad \quad | \\ OC - NH - CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin.

β -Methyl-glutaconsäure-anil $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3) : CH \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$ (S. 412). B. Aus höherschmelzender („cis-“) und niedrigerschmelzender („trans-“) β -Methyl-glutaconsäure¹⁾ und Anilin bei 150° (BLAND, THORPE, Soc. 101, 868; vgl. FICHTER, SCHWAB, A. 348, 255). Beim Erhitzen von β -Methyl-glutaconsäure-monoanilid auf 150° (B., TH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (B., TH.). Löslich in Soda-Lösung (B., TH.).

3. **2,5-Dioxo-3,4-dimethyl- Δ^2 -pyrrolin, Dimethylmaleinsäure-imid, Pyrocinchonimid** $C_6H_7O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C = C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ (S. 412). B. Bei der Oxydation von 2,3,4-Trimethyl-pyrrol mit Bleidioxid und verd. Schwefelsäure (H. FISCHER, HAHN, H. 84, 259). — F: 119—120° (H. F., H.), 118° (LEY, W. FISCHER, B. 46, 329). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser und Alkohol: L., W. F.

Monoxim $C_6H_5O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C = C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot C : N \cdot OH \end{array}$ B. Aus 2,3,4-Trimethyl-pyrrol durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (H. FISCHER, HAHN, H. 84, 258). — Krystalle. Färbt sich bei 200° braun, sintert bei 260°.

N-[4-Methoxy-phenyl]-pyrocinchonimid $C_{13}H_{13}O_3N = (CH_3)_2C_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Das Molekulargewicht der gelben und der farblosen Form ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (PRUTHI, G. 40 I, 549, 550). — B. Aus Pyrocinchonsäureanhydrid und p-Anisidin in siedendem Alkohol oder in kaltem Aceton (P., G. 40 I, 548, 550). — Krystallisiert aus Alkohol, Eisessig oder Benzol in gelben Prismen, aus Äther, Aceton oder verd. Essigsäure in farblosen Nadeln. Beide Formen schmelzen bei 139°; die farblose Form geht beim Schmelzen in die gelbe über.

N-[4-Äthoxy-phenyl]-pyrocinchonimid $C_{14}H_{15}O_3N = (CH_3)_2C_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (P., G. 40 I, 552). — B. Aus Pyrocinchonsäureanhydrid und p-Phenetidin in siedendem Alkohol (P., G. 40 I, 551). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Eisessig). F: 117°. Wird aus der Lösung in Eisessig durch Wasser als farbloser Niederschlag vom Schmelzpunkt 116—117° gefällt.

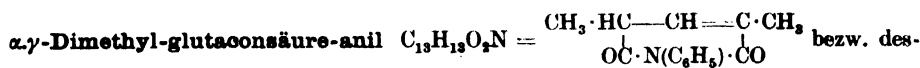
4. Dioxo-Verbindungen $C_7H_7O_2N$.

1. **2,6-Dioxo-3,4-dimethyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin, β,γ -Dimethyl-glutaconsäure-imid** $C_7H_7O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3) : C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC - NH - CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-3,4-dimethyl-pyridin, S. 239.

β,γ -Dimethyl-glutaconsäure-anil $C_{13}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_2C - C(CH_3) = C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$ bzw. desmotrope Form. Zur Konstitution der zugrundeliegenden Säure vgl. KON, WATSON, Soc. 1932, 2, 5. — B. Aus 2-Methyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.3) („höhserschmelzender α,β -Dimethyl-glutaconsäure“) und 1 Mol Anilin bei 150° oder aus dem Monoanilid dieser Säure beim Erhitzen auf 150° (THOLE, THORPE, Soc. 99, 2237). — Tafeln (aus Alkohol). F: 125° (TH., TH.). Neutralisiert 1 Mol Natronlauge (TH., TH.).

2. **2,6-Dioxo-3,5-dimethyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin, α,γ -Dimethyl-glutaconsäure-imid** $C_7H_7O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC : CH : C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-3,5-dimethyl-pyridin.

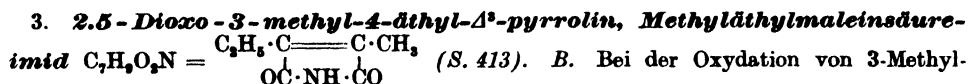
¹⁾ Vgl. dazu Ergw. Bd. II, S. 307 Anm. 1; Bd. XI/XII, S. 212 Anm.



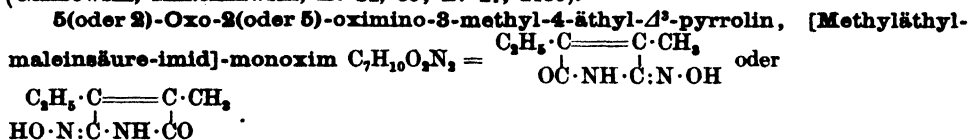
motrope Form.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Beim Kochen von höherschmelzender α,γ -Dimethyl-glutaconsäure (Ergw. Bd. II, S. 314) mit überschüssigem Anilin (TH., TH., Soc. 99, 2238). Aus α,γ -Dimethyl-glutaconsäure-monoanilid beim Erhitzen auf 150° (TH., TH., Soc. 99, 2239). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 112° . Neutralisiert 1 Mol Natronlauge. — Geht beim Aufbewahren der mit Natronlauge neutralisierten Lösung in die höherschmelzende Form (s. u.) über; beim Erwärmen der mit Natronlauge neutralisierten Lösung erhält man α,γ -Dimethyl-glutaconsäure-monoanilid.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Nadeln (aus Alkohol). F: 174° unter Rotfärbung (TH., TH., Soc. 99, 2239). Schwer löslich in Alkohol.



4-äthyl-pyrrol mit Chromschwefelsäure (PILOTY, STOCK, A. 392, 235; H. FISCHER, EISMAYER, B. 47, 1826) und von 2.3.5-Trimethyl-4-äthyl-pyrrol mit Bleidioxid und Schwefelsäure (H. F., RÖSE, H. 82, 404). Durch Verseifung der Monoxime (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (P., QUITMANN, B. 42, 4699; P., St., A. 392, 238, 240; KNORR, HESS, B. 44, 2766; WILLSTÄTTER, ASAHINA, A. 365, 206). Bei der Oxydation verschiedener Chlorophyll-Abkömmlinge (Phylloporphyrin, Pyrroporphyrin, Rhodophyllin, Rhodoporphyrin, Phytochlorin) mit Bleidioxid und Schwefelsäure, Chromschwefelsäure, Chromsäure in Eisessig oder CAROSCHER Säure (W., A., A. 373, 229, 231, 233, 237). Aus Hämin durch Erhitzen mit Kalium-methylat-Lösung auf 190° unter Druck oder durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium und Oxydation der entstandenen Produkte mit Bleidioxid und Schwefelsäure (H. F., R., H. 87, 44; H. F., HAHN, H. 91, 181). Entsteht ferner bei der Oxydation verschiedener Umwandlungsprodukte des Hämins, z. B. bei der Oxydation von Mesoporphyrin mit Chromschwefelsäure (KÜSTER, B. 45, 1945; H. 82, 470) oder mit Bleidioxid und verd. Schwefelsäure (H. F., MEYER-BETZ, H. 82, 103), von Porphyrinogen mit Bleidioxid und Schwefelsäure (H. F., BARTHOLOMÄUS, B. 46, 514), von Phonoporphyrin mit Chromschwefelsäure (P., FINK, B. 46, 2025) und von Hämatopyrrolidinsäure mit Chromschwefelsäure (P., THANNHAUSER, A. 390, 209). Aus Bilirubin durch Reduktion mit Natrium-amalgam in alkal. Lösung und nachfolgende Oxydation mit Natriumnitrit und Salzsäure (H. F., R., H. 82, 401) oder durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in alkal. Lösung und nachfolgende Oxydation mit Bleidioxid und Schwefelsäure (H. F., HAHN, H. 91, 183). Entsteht ferner bei der Oxydation einiger Umwandlungsprodukte des Bilirubins, z. B. bei der Oxydation von Hemibilirubin mit Bleidioxid und verd. Schwefelsäure (H. F., P. MEYER, H. 75, 348), von Mesobilirubin mit Natriumnitrit und Eisessig (H. F., Z. Biol. 65, 169) und von Bilinsäure mit Chromschwefelsäure (P., TH., A. 390, 205). — Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub im Kohlendioxid-Strom 3-Methyl-4-äthyl-pyrro (GRABOWSKI, MARCHEWSKI, H. 81, 88; B. 47, 2159).



a) Präparat aus 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol. *B.* Aus 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol (S. 46) durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (WILLSTÄTTER, ASAHINA, A. 365, 206; PILOTY, STOCK, A. 392, 238). — Krystalle (aus Wasser). F: $221-222^\circ$ (korr.) (W., A.), $221,5^\circ$ (P., St.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (W., A.), sehr leicht in Alkohol (P., St.). Gibt mit dem Präparat aus 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol Schmelzpunkts-Depression (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 1982). — Liefert bei der Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren Methyläthylmaleinsäure-imid (W., A.; P., St.).

b) Präparat aus 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol (S. 47) durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (PILOTY, A. 366, 254; P., QUITMANN, B. 42, 4699; P., STOCK, A. 392, 225, 240; WILLSTÄTTER, ASAHINA, A. 365, 211; B. 44, 3709; KNORR, HESS, B. 44, 2766; H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 1982). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 215° (F., B.; P., St.), $215-216^\circ$ (W., A., B. 44, 3709). Gibt mit dem Präparat aus 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol Schmelzpunkts-Depression (F., B.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Methyläthylmaleinsäure-imid (P., QU., P., St.; K., H.).

c) Präparat aus 3-Methyl-4-äthyl-pyrrol. *B.* Aus 3-Methyl-4-äthyl-pyrrol und Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (PILOTY, STOCK, *A.* 392, 234). — Blättchen (aus Wasser). *F.*: 197—198°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, ziemlich schwer in Wasser.

4. [1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonssäure-(2.3)]-imid, Caronsäureimid $C_7H_9O_2N = (CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH \cdot CO \\ \diagdown CH \cdot CO \end{smallmatrix} NH$.

[1.1 - Dimethyl - cyclopropan - dicarbonssäure - (2.3) - anil, Caronsäureanil $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH \cdot CO \\ \diagdown CH \cdot CO \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Caronsäure-monoanilid auf 180—190° (LOOQUIN, *Bl.* [4] 15, 750). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 143° (auf Quecksilber). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, löslich in Benzol und siedendem Alkohol.

5. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{11}O_2N$.

1. 2.6-Dioxo-4-methyl-3-äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, β -Methyl- γ -äthyl-glutaconsäure-imid $C_8H_{11}O_2N = \begin{smallmatrix} H_2C \cdot C(CH_3) \cdot C \cdot C_2H_5 \\ | \quad \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-4-methyl-3-äthyl-pyridin, *S.* 239.

β -Methyl- γ -äthyl-glutaconsäure-anil $C_{14}H_{18}O_2N = \begin{smallmatrix} H_2C \cdot C(CH_3) \cdot C \cdot C_2H_5 \\ | \quad \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{smallmatrix}$ bzw. desmotrope Form. Zur Konstitution der zugrundeliegenden Säure vgl. KON, WATSON, *Soc.* 1932, 4, 10. — *B.* Durch Erhitzen von 2-Methyl-penten-(2)-dicarbonssäure-(1.3) („höherschmelzende β -Methyl- α -äthyl-glutaconsäure“) mit ca. 1 Mol Anilin auf 150° oder aus dem Monoanilid dieser Säure beim Erhitzen auf 150° (BLAND, THORPE, *Soc.* 101, 1570). — Nadeln (aus Äther). *F.*: 95°; leicht löslich in Benzol; leicht löslich in Alkalien; neutralisiert 1 Mol Natronlauge (*B.*, *TH.*).

2. 2.6-Dioxo-3-methyl-5-äthyl-1.2.5.6 (oder 1.2.3.6) - tetrahydro - pyridin, γ (oder α)-Methyl- α (oder γ)-äthyl-glutaconsäure-imid $C_8H_{11}O_2N$, Formel I oder II ($R = H$) ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-3-methyl-5-äthyl-pyridin.

γ (oder α)-Methyl- α (oder γ)-äthyl-glutaconsäure-anil $C_{14}H_{18}O_2N$, Formel I oder II ($R = C_2H_5$) bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von α (oder γ)-Methyl- γ (oder α)-äthyl-glutaconsäure mit überschüssigem Anilin (THOLE, THORPE, *Soc.* 99, 2208). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 92°.

3. 2.6-Dioxo-3.4.5-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, $\alpha\beta\gamma$ -Trimethyl-glutaconsäure-imid $C_8H_{11}O_2N = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3) \cdot C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-3.4.5-trimethyl-pyridin.

$\alpha\beta\gamma$ -Trimethyl-glutaconsäure-anil $C_{14}H_{18}O_2N = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3) \cdot C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{smallmatrix}$ bzw. desmotrope Form.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Durch Erhitzen von $\alpha\beta\gamma$ -Trimethyl-glutaconsäure mit 1 Mol Anilin auf 150° (THOLE, THORPE, *Soc.* 99, 2241). Aus $\alpha\beta\gamma$ -Trimethyl-glutaconsäure-monoanilid beim Erhitzen auf 150° (*TH.*, *TH.*). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 103°. Neutralisiert in wäBrig-alkoholischer Lösung 1 Mol Natronlauge. — Gibt beim Erwärmen der mit Alkali neutralisierten wäBrig-alkoholischen Lösung und nachfolgenden Ansäuern $\alpha\beta\gamma$ -Trimethyl-glutaconsäure-monoanilid, beim Auflösen in überschüssiger kalter Alkalilauge und allmählichen Neutralisieren außer dieser Verbindung geringere Mengen der höherschmelzenden Form (s. u.).

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. im vorangehenden Abschnitt. — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 162° (*TH.*, *TH.*, *Soc.* 99, 2241).

4. 2.5-Dioxo-3-methyl-4-propyl- Δ^1 -pyrrolin, Methylpropylmaleinsäure-imid $C_8H_{11}O_2N = \begin{smallmatrix} C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C \\ | \quad \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{smallmatrix} = C \cdot CH_3$ (*S.* 415). Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub im Kohlendioxyd-Strom 3-Methyl-4-propyl-pyrrol (GRABOWSKI, MARCZLEWSKI, *H.* 81, 87; vgl. *B.* 45, 455).

5. *Cyclohexan - dicarbonsäure - (1.2) - imid, Hexahydrophthalsäure - imid, Hexahydrophthalimid* $C_8H_{11}O_2N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \end{matrix} > NH$. B. Durch Reduktion von Phthalimid mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr in Eisessig (WILLSTÄTTER, JAQUET, B. 51, 774). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 132° (unkorr.). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig.

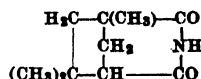
6. *1-Methyl-1-äthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-imid* $C_8H_{11}O_2N = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 > C \begin{matrix} CH \cdot CO \\ CH \cdot CO \end{matrix} \end{matrix} > NH$. B. Beim Erhitzen von [3-Methyl-3-äthyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid (S. 599) auf 100—140° (GHIGLIENO, C. 1910 II, 807). — Nadeln. F: 61—63°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther.

6. 2.6-Dioxo-4.4-tetramethylen-piperidin, Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-imid $C_8H_{13}O_2N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} > C \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > NH$. B. Aus Cyclopentan-dimalonensäure-(1.1)-monoamid beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (KON, THORPE, Soc. 115, 700). — Tafeln (aus Wasser). F: 153°.

7. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{15}O_2N$.

1. *2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-piperidin, Cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-imid* $C_{10}H_{15}O_2N = H_2C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > NH$. B. Aus 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3369) beim Erhitzen auf 180° (THOLE, THORPE, Soc. 99, 445). — Nadeln (aus Benzol). F: 168°. Sehr schwer löslich in Äther und Wasser. — $AgC_{10}H_{14}O_2N$. Krystallinischer Niederschlag.

2. *1.1.4-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4)-imid, Isofenchocampfersäureimid, Fenchocampfersäureimid* $C_{10}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

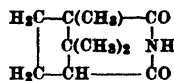


a) Imid der l-cis-Isofenchocampfersäure. B. Aus dem neutralen Ammoniumsalz der l-cis-Isofenchocampfersäure (Ergw. Bd. IX, S. 335) beim Erhitzen im Rohr auf 190—200° (SANDELIN, A. 396, 305). — Schuppen (aus Wasser). F: 120—121°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Äther und Alkohol. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Soda-Lösung. $[\alpha]_D^{25}$: +12,7° (Alkohol; p = 10).

b) Imid der d-cis-Isofenchocampfersäure. B. Aus dem neutralen Ammoniumsalz der d-cis-Isofenchocampfersäure (Ergw. Bd. IX, S. 336) beim Erhitzen im Rohr auf 200° (S., A. 396, 313). — Schuppen (aus Wasser). F: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Löslich in Alkalilauge, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen. $[\alpha]_D^{25}$: -12,7° (Alkohol; p = 10).

c) Imid der dl-cis-Isofenchocampfersäure. B. Aus dem neutralen Ammoniumsalz der dl-cis-Isofenchocampfersäure (Ergw. Bd. IX, S. 336) beim Erhitzen im Rohr auf 180—190° (S., A. 396, 318). — Schuppen (aus Wasser). F: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Löslich in Alkalilauge.

3. *1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-imid, Campfersäureimid* $C_{10}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



a) *Aktives Campfersäureimid, [d-Campfersäure]-imid* $C_{10}H_{15}O_2N = C_8H_9 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > NH$ (S. 416). B. Aus α - oder β -Isonitrosoepicampher (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 325, 326) bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (BREDT, PERKIN, Soc. 103, 2211, 2212; J. pr. [2] 89, 242). Aus [d-Campfersäure]-diamid (Ergw. Bd. IX, S. 330) und aus [l-Isocampfersäure]-diamid (Ergw. Bd. IX, S. 334) bei der trocknen Destillation oder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (BREDT, B. 45, 1422). — Darst. Man erhitzt Campfersäure zum gelinden Sieden, leitet einen raschen Ammoniak-Strom ein, bis kein Wasserdampf mehr entweicht, und destilliert das Reaktionsprodukt zweimal im Ammoniak-Strom (EVANS, Soc. 97, 2237). — Monoklin (JERUSALEM, Soc. 101, 1270). — Gibt mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in Ligroin im Rohr bei 120—125° [3-Chlor-d-campfersäure]-imid und ein flüssiges Produkt, das beim Auflösen in Wasser ebenfalls

in [3-Chlor-d-campfersäure]-imid übergeht (MANNESSIER, *G.* 44 I, 699; vgl. BREDT, IWANOW, *B.* 58 [1925], 58). — $\text{NaC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$. *B.* Aus Campfersäureimid und alkoh. Natriumäthylat-Lösung in Benzol (E., *Soc.* 97, 2241). Flockig. Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Säuren zersetzt.

[d-Campfersäure]-methylimid $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_8\text{H}_{14} \langle \text{CO} \rangle \text{N} \cdot \text{CH}_3$ (*S.* 417). *B.* Aus [d-Campfersäure]-imid und Methyljodid in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (EVANS, *Soc.* 97, 2239). — F: 46°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Zeigt in Benzol-Lösung keine wahrnehmbare Drehung.

[d-Campfersäure]-äthylimid $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_8\text{H}_{14} \langle \text{CO} \rangle \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (*S.* 417). *B.* Aus [d-Campfersäure]-imid und Äthyljodid in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (E., *Soc.* 97, 2240). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 51—52°. Zeigt in Benzol-Lösung keine wahrnehmbare Drehung.

[d-Campfersäure]-propylimid $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_8\text{H}_{14} \langle \text{CO} \rangle \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. *B.* Aus [d-Campfersäure]- α -propylamid durch Kochen mit Acetylchlorid in Eisessig (WOOTTON, *Soc.* 97, 415). — Prismen. F: 40—41°. $[\alpha]_D^{20}$: +10,9° (Aceton; $c = 1,5$ —3).

[d-Campfersäure]-butylimid $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_8\text{H}_{14} \langle \text{CO} \rangle \text{N} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (W., *Soc.* 97, 415). — Krystalle. F: 61—62°. $[\alpha]_D^{20}$: +12,8° (Aceton; $c = 1,5$ —3).

[d-Campfersäure]-n-amylimid $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_8\text{H}_{14} \langle \text{CO} \rangle \text{N} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH}_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (W., *Soc.* 97, 415). — Öl. $[\alpha]_D^{20}$: +7,7° (Aceton; $c = 1,5$ —3).

[d-Campfersäure]-n-hexylimid $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_8\text{H}_{14} \langle \text{CO} \rangle \text{N} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (W., *Soc.* 97, 415). — Öl. $[\alpha]_D^{20}$: +10,8° (Aceton; $c = 1,5$ —3).

[d-Campfersäure]-allylimid $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_8\text{H}_{14} \langle \text{CO} \rangle \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ (*S.* 418). $[\alpha]_D^{20}$: +8,0° (Aceton; $c = 1,5$ —3) (W., *Soc.* 97, 408).

[d-Campfersäure]-[2-chlor-anil], N-[2-Chlor-phenyl]-[d-campfersäure-imid] $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NCl} = \text{C}_8\text{H}_{14} \langle \text{CO} \rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$. *B.* Analog [d-Campfersäure]-propylimid (W., *Soc.* 97, 415). — Prismen. F: 125—126°. $[\alpha]_D^{20}$: +14,1° (Aceton; $c = 1,5$ —3).

[d-Campfersäure]-[3-chlor-anil], N-[3-Chlor-phenyl]-[d-campfersäure-imid] $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NCl} = \text{C}_8\text{H}_{14} \langle \text{CO} \rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$. *B.* Analog [d-Campfersäure]-propylimid (W., *Soc.* 97, 415). — Nadeln. F: 172—173°. $[\alpha]_D^{20}$: +16,2° (Aceton; $c = 1,5$ —3).

[d-Campfersäure]-[4-chlor-anil], N-[4-Chlor-phenyl]-[d-campfersäure-imid] $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NCl} = \text{C}_8\text{H}_{14} \langle \text{CO} \rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$. *B.* Analog [d-Campfersäure]-propylimid (W., *Soc.* 97, 415). — Prismen. F: 162—163°. $[\alpha]_D^{20}$: +16,2° (Aceton; $c = 1,5$ —3).

[d-Campfersäure]-[2-brom-anil] $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NBr} = \text{C}_8\text{H}_{14} \langle \text{CO} \rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$. *B.* Analog [d-Campfersäure]-propylimid (W., *Soc.* 97, 415). — Prismen. F: 139—140°. $[\alpha]_D^{20}$: +13,3° (Aceton; $c = 1,5$ —3).

[d-Campfersäure]-[3-brom-anil] $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NBr} = \text{C}_8\text{H}_{14} \langle \text{CO} \rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$. *B.* Analog [d-Campfersäure]-propylimid (W., *Soc.* 97, 415). — Nadeln. F: 184—185°. $[\alpha]_D^{20}$: +15,4° (Aceton; $c = 1,5$ —3).

[d-Campfersäure]-[3-nitro-anil] $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_{14} \langle \text{CO} \rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. *B.* Analog [d-Campfersäure]-propylimid (W., *Soc.* 97, 415). — Prismen. F: 146—147°. $[\alpha]_D^{20}$: +1,7° (Aceton; $c = 1,5$ —3).

[d-Campfersäure]-o-tolyimid $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_8\text{H}_{14} \langle \text{CO} \rangle \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus [d-Campfersäure]- α -o-toluidid durch Kochen mit Acetylchlorid in Eisessig (W., *Soc.* 97, 415; vgl. SINGH, PURI, *Soc.* 1926, 507). Durch Erhitzen von [d-Campfersäure]-anhydrid mit 1 Mol o-Toluidin und etwas wasserfreiem Natriumsulfat auf 215—230° (S., P.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105—106° (S., P.). $[\alpha]_D^{20}$: +19,7° (Alkohol; $c = 0,8$); $[\alpha]_D^{25}$: +20,6° (Methanol; $c = 0,7$), +17,5° (Aceton; $c = 0,66$) (S., P.); $[\alpha]_D^{20}$: +15,7° (Aceton; $c = 1,5$ —3) (W.).

[d-Camphersäure]-m-tolylimid $C_{17}H_{21}O_2N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus [d-Camphersäure]- α -m-toluidid durch Kochen mit Acetylchlorid in Eisessig (WOOTTON, Soc. 97, 415). — Blättchen. F: 117—118°. $[\alpha]_D^{25}$: +17,6° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]-p-tolylimid $C_{17}H_{21}O_2N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (vgl. S. 418).

Zur Konstitution vgl. WOOTTON, Soc. 97, 415; SINGH, PURI, Soc. 1926, 506. — B. Durch Erhitzen von [d-Camphersäure]- α -p-toluidid mit Acetylchlorid in Eisessig (W.; vgl. ABATI, DE NOTARIS, G. 39 II, 232). Aus [d-Camphersäure]-anhydrid und 1 Mol p-Toluidin in Gegenwart von entwässertem Natriumsulfat bei 215—230° (S., P.). — Prismen. F: 127—128° (W.; S., P.), 131° (A., DE N.). $[\alpha]_D^{25}$: +15,5° (Alkohol; c = 1); $[\alpha]_D^{25}$: +17,6° (Methanol; c = 0,8), +18,2° (Aceton; c = 0,8) (S., P.); $[\alpha]_D^{25}$: +12,7° (Aceton; c = 1,5—3) (W., Soc. 97, 408), +16,7° (Alkohol; c = 1,3) (A., DE N.).

S. 418, Z. 14 v. u. statt „ $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot CH_3$ “ lies „ $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ “.

[d-Camphersäure]-bensylimid $C_{17}H_{21}O_2N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (S. 418).

B. Aus [d-Camphersäure]-imid beim Erwärmen mit Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (EVANS, Soc. 97, 2240). — Prismen (aus Essigester). Tetragonal (JERUSALEM, Soc. 101, 1271). F: 60—62° (E.).

[d-Camphersäure]-[4-nitro-bensylimid] $C_{17}H_{20}O_4N_2 = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (EVANS, Soc. 97, 2241). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin spheonoidisch (JERUSALEM, Soc. 101, 1271; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 445). F: 133° (E.). $[\alpha]_D^{25}$: +12,3° (Aceton; c = 3), +2,8° (Benzol; c = 4) (E.).

[d-Camphersäure]- α -naphthylimid $C_{20}H_{21}O_2N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot C_{10}H_7$. B. Analog [d-Camphersäure]-propylimid (S. 343) (WOOTTON, Soc. 97, 415). — Prismen. F: 211—212°. $[\alpha]_D^{25}$: +26,3° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]- β -naphthylimid $C_{20}H_{21}O_2N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot C_{10}H_7$. B. Analog [d-Camphersäure]-propylimid (S. 343) (W., Soc. 97, 415). — Nadeln. F: 167—168°. $[\alpha]_D^{25}$: +18,0° (Aceton; c = 1,5—3).

[d-Camphersäure]-[4-oxy-anil] $C_{16}H_{19}O_3N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus [d-Camphersäure]-dichlorid und 4-Amino-phenol in wasserfreiem Aceton, erst in der Kälte, dann bei Siedetemperatur (PIURRI, G. 40 I, 561). — Krystalle (aus Alkohol). F: 218°. Löslich in Aceton, Benzol und Essigester, schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{25}$: +5,5° (Alkohol; $\frac{1}{2}$ -molare Lösung).

[d-Camphersäure]-[4-methoxy-anil] $C_{17}H_{21}O_3N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus [d-Camphersäure]-anhydrid und p-Anisidin bei 200° (P., G. 40 I, 562). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110°. Löslich in Alkohol und Äther.

[d-Camphersäure]-[4-äthoxy-anil] $C_{18}H_{23}O_3N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (S. 418). B. Aus [d-Camphersäure]-dichlorid und p-Phenetidin in Benzol oder aus [d-Camphersäure]-anhydrid und p-Phenetidin bei 200° (P., G. 40 I, 562). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°.

[d-Camphersäure]-bromimid $C_{10}H_{14}O_2NBr = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} NBr$. B. Durch Einw. von Brom auf die Natriumverbindung des [d-Camphersäure]-imids in kalter wässriger Lösung (EVANS, Soc. 97, 2238). — Krystalle (aus Benzol). F: 154°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Aceton und Essigester, schwerer in Alkohol und Benzol. $[\alpha]_D^{25}$: +12,0° (Benzol; c = 2), +13,6° (Chloroform; c = 1,6). — Macht aus Jodwasserstoffsäure Jod frei.

[d-Camphersäure]-jodimid $C_{10}H_{14}O_2NI = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} NI$. B. Aus der Natriumverbindung des [d-Camphersäure]-imids durch Einw. von 1 Mol Jod und 1 Mol Brom bei Gegenwart von Natriumbromid in wässr. Lösung (E., Soc. 97, 2239). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 207° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Äther, schwerer in Alkohol und Benzol. $[\alpha]_D^{25}$: +16,0° (Benzol; c = 1,6). — Zersetzt sich in Chloroform-Lösung rasch unter Violettfärbung. Macht aus Jodwasserstoffsäure Jod frei.

$$\begin{array}{ccccc} \text{H}_2\text{C} & - & \text{C}(\text{CH}_3) & - & \text{CO} \\ | & & | & & | \\ & & \text{C}(\text{CH}_3)_2 & & \text{NH} \\ \text{H}_2\text{C} & - & \text{CCl} & - & \text{CO} \end{array}$$

[8-Chlor-d-camphersäure]-methylimid $C_{11}H_{16}O_2NCl = C_8H_{13}Cl \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot CH_3$. B.

N - Acetyl - [3 - chlor - (d - camphersäure) - imid] $C_{12}H_{16}O_2NCl =$

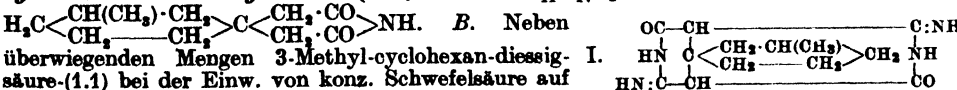
[3-Chlor-d-camphersäure]-bromimid $C_{10}H_{13}O_2NClBr = C_8H_{13}Cl \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} NBr$. B. Durch

$$\begin{array}{ccccc} \text{H}_2\text{C} & - & \text{C}(\text{CH}_3) & - & \text{CS} \\ | & & | & & | \\ & & \text{C}(\text{CH}_3)_2 & & \text{NH} \\ | & & | & & | \\ \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CS} \end{array}$$
$$\text{N-Benzoyl-[dithio-d-camphersäure-imid]} \quad \text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ONS}_2 = \text{C}_8\text{H}_{14} \begin{smallmatrix} \text{CS} \\ \text{CS} \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$$
$$\begin{array}{ccccc} \text{H}_2\text{C} & - & \text{C}(\text{CH}_3) & - & \text{CS} \\ | & & | & & | \\ & & \text{C}(\text{OH}_3)_2 & & \text{NH} \\ | & & | & & | \\ \text{H}_2\text{C} & - & \text{CCl} & - & \text{CS} \end{array}$$

Inaktives Camphersäureimid, dl-Camphersäure-imid $C_{16}H_{15}O_2N =$

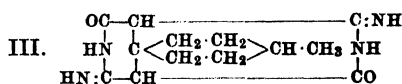
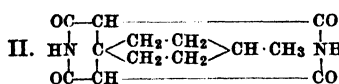
$$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{NH.} \quad \text{B. Neben}$$
 überwiegenden Mengen 3-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf die Verbindung der Formel I (Syst. No. 3630) (THORPE, WOOD, Soc. 103, 1598). — Nadeln (aus Äther). F: 155°.

I.
$$\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{CH} \quad \text{C:NH} \\ \text{HN} \quad \text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \text{NH} \\ \text{HN:C} \quad \text{OH} \quad \text{CO} \end{array}$$
 Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

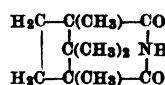


2. **2.6-Dioxo-4-[γ -methyl-pentamethylen]-piperidin, 4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-imid** $C_{11}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > NH$.

B. Neben 4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) bei der Einw. von siedender starker Schwefelsäure auf 2-Oxo-6-imino-4.4-[γ -methyl-pentamethylen]-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (S. 602), auf das Amidnitril und das Dinitril der 2.6-Dioxo-4.4-[γ -methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbonssäure-(3.5) (S. 602) und auf die Verbindungen der Formeln II und III (Syst. No. 3630) (THORPE, WOOD, *Soc.* 103, 1595). — Prismen (aus Äther). F: 162°, Löslich in Benzol und Alkohol. — $AgC_{11}H_{16}O_2N$. Krystallpulver.

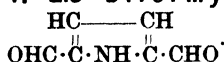


3. **1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-dicarbonssäure-(1.3)-imid, [3-Methyl-campfersäure]-imid** $C_{11}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. NAMETKIN, BRÜSSOWA, *A.* 459 [1927], 152; *J.* 60 [1928], 274; BREDT-SAVELSBERG, BUCHKREMER, *B.* 64 [1931], 600. — F: 256° (BREDT, *J. pr.* [2] 98, 101).



3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON$.

1. **2.5-Diformyl-pyrrol, Pyrrol-dialdehyd-(2.5)** $C_4H_5O_2N =$



3.4-Dichlor-pyrrol-dialdehyd-(2.5) $C_4H_5O_2NCl_2 =$ $\begin{array}{c} \text{ClC} \quad \text{CCl} \\ | \quad | \\ \text{OHC} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CHO} \end{array}$ B. Aus

2.5-Dimethyl-pyrrol bei Einw. von 2 Mol Sulfurylchlorid in kaltem Äther und längerem Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (COLACCICCHI, *R. A. L.* [5] 19 II, 646). — Nadeln (aus Benzol). F: 228° (Zers.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung. Gibt mit Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag. Liefert bei Behandlung mit β -Naphthylamin und Brenztraubensäure ein bei 265° schmelzendes, mit 4-Nitro-phenylhydrazin ein bei 237° schmelzendes Produkt.

2. **Dioxo-Verbindungen $C_8H_9O_2N$.**

1. **2.5-Diacetyl-pyrrol** $C_8H_9O_2N =$ $\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$

1-Methyl-2.5-diacetyl-pyrrol $C_9H_{11}O_2N =$ $\begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ (S. 424).

B. Aus 2.5-Diacetyl-pyrrol und Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (E. FISCHER, *B.* 46, 2507). — F: 134—135° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei aufeinanderfolgender Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung und mit Wasserstoffperoxyd in heißem Wasser 1-Methyl-pyrrol-dicarbonssäure-(2.5).

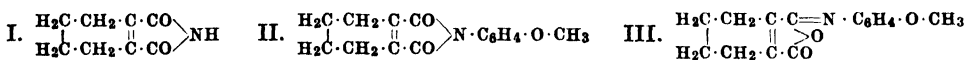
2. **5-Oxo-2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrolenin** $C_8H_9O_2N =$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$

5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrolenin bzw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-(4-azo 5)-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrol] $C_{14}H_{15}O_4N_3S =$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \quad \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ bzw.

$\text{HO}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. $\text{HO}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$. B. Durch Umsetzung von in Alkohol gelöstem 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol mit p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser (H. FISCHER, BARTHELOMÄUS, *H.* 76, 480). — Rotglänzende Nadeln (aus der Lösung in verd. Natronlauge durch verd. Salzsäure gefällt). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. *Cyclohexen - (1) - dicarbonsäure - (1.2) - imid*, Δ^1 -*Tetrahydrophthal-säure-imid* $C_8H_8O_2N$, Formel I.

Δ^1 -*Tetrahydrophthalsäure* - [4-methoxy-anil] $C_{15}H_{15}O_2N$, Formel II (S. 425). Nach KUHARA, KOMATSU (C. 1911 I, 1509) entspricht die farblose Modifikation der Formel II,

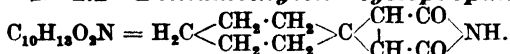


während die gelbe Modifikation als N-[4-Methoxy-phenyl]-[Δ^1 -tetrahydrophthal-säure-isoimid] $C_{15}H_{15}O_2N$ (Formel III) aufzufassen ist.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{13}O_2N$.

1. *2.4-Dimethyl-3.5-diacetyl-pyrrol* $C_{10}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ (S. 426). Gibt mit überschüssigem Furfurol in alkoh. Natronlauge 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-furfurylidenacetyl-pyrrol (FINZI, VECCHI, G. 47 II, 18).

2. *1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure - (2.3) - imid*



1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure - (2.3) - anil $C_{16}H_{17}O_2N = \text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO} \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. Aus cis-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-monoanilid beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (BEESLEY, INGOLD, THORPE, Soc. 107, 1098). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119°.

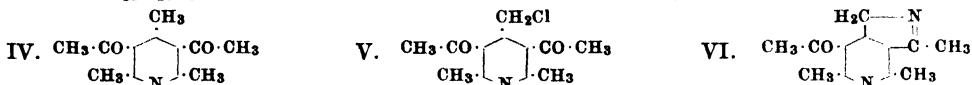
4. *2.4.6-Trimethyl-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-pyridin*, *3.5-Diacetyl-1.4-dihydro-kollidin* $C_{12}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$.

2.6-Dimethyl-4-chlormethyl-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-pyridin, *4¹-Chlor-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-kollidin* $C_{13}H_{16}O_2NCl = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl}) \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Aus Acetylacetimid und α,β -Dichlor-diäthyläther in Äther (BENARY, B. 51, 575). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Benzol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser.

4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.

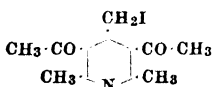
2.4.6-Trimethyl-3.5-diacetyl-pyridin, *3.5-Diacetyl-kollidin* $C_{12}H_{15}O_2N$, Formel IV.

2.6-Dimethyl-4-chlormethyl-3.5-diacetyl-pyridin, *4¹-Chlor-3.5-diacetyl-kollidin* $C_{13}H_{14}O_2NCl$, Formel V. B. Aus *4¹-Chlor-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-kollidin* durch



Einw. von konz. Salpetersäure (BENARY, B. 51, 575). — Nadeln (aus Methanol). F: 76—77°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol, Benzol, Eisessig und Petroläther. Leicht löslich in Salzsäure. — Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 50—60° die Verbindung der Formel VI (Syst. No. 3568).

2.6-Dimethyl-4-jodmethyl-3.5-diacetyl-pyridin, *4¹-Jod-3.5-diacetyl-kollidin* $C_{13}H_{14}O_2NI$, s. nebenstehende Formel. B. Aus *4¹-Chlor-3.5-diacetyl-kollidin* und Natriumjodid in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur (B., B. 51, 576). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116—118°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Petroläther.



5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.1. Dioxo-Verbindungen $C_8H_5O_2N$.

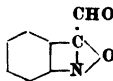
1. **2,3-Dioxo-indolin** bzw. **2-Oxy-3-oxo-indolenin** $C_8H_5O_2N = C_8H_4 \begin{smallmatrix} <CO \\ NH> \end{smallmatrix} CO$
bzw. $C_8H_4 \begin{smallmatrix} <CO \\ N> \end{smallmatrix} C \cdot OH$, **Isatin** (S. 432).

Desmotropie.

Bei der Reduktion von N.N'-Bis-[β -naphthylhydrazino]-indigo mit Zinkstaub und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur erhält man Isatin in der Oxy-oxo-indolenin-Form; die Reaktions-Lösung liefert nach Verdünnen mit Wasser und Abfiltrieren des ausgeschiedenen β -Naphthylamins mit Phenylhydrazin Isatin- α -phenylhydrazon (2-Benzolazo-indoxyl, Syst. No. 3448); beim Erwärmen der Reaktions-Lösung auf dem Wasserbad lagert sich Oxy-oxo-indolenin in Dioxo-indolin um, sodaß man bei nachfolgendem Zufügen von Phenylhydrazin in der Wärme Isatin- β -phenylhydrazon (S. 348) erhält (ALBERT, HURTZIG, B. 52, 534, 541).

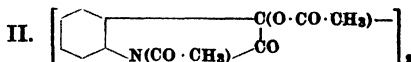
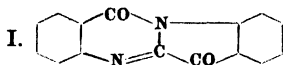
Bildung und Darstellung.

B. Aus [2-Nitro- α -oxy-benzyl]-aceton durch Einw. von alkal. Permanganat-Lösung (Höchstes Farbw., D. R. P. 281052; C. 1915 I, 73; *Frdl.* 12, 253). Durch Erwärmen von Oximinoessigsäureanilid mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 239; GEIGY A.-G., D. R. P. 320647; C. 1920 IV, 223; *Frdl.* 13, 450). Bei der Oxydation von salzsaurem 3-Amino-2,4-dioxy-chinolin mit Ferrichlorid in warmer wäßriger Lösung (H. F., D. R. P. 292394; C. 1916 II, 41; *Frdl.* 13, 447). Bildung bei der Reduktion von N.N'-Bis-[β -naphthylhydrazino]-indigo s. oben. Aus Anthroxanaldehyd (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4279) bei Behandlung mit wäBr. Alkalien (HELLER, GRÜNTAL, C. 1910 II, 975). — *Darst.* Man trägt 75 g Oximinoessigsäure-anilid unter Rühren in 600 g auf 50° erwärmte Schwefelsäure (D: 1,84) ein, wobei die Temperatur nicht über 60—70° steigen darf, erwärmt danach 10 Min. auf 80°, kühlt auf Zimmertemperatur ab und gießt auf zerkleinertes Eis; nach $\frac{1}{2}$ Stde. filtriert man das ausgeschiedene Isatin ab, wäscht mit Wasser und reinigt durch Auflösen in warmer verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit verd. Salzsäure oder durch Umkrystallisieren aus Eisessig (Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 321).



Chemisches Verhalten.

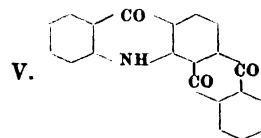
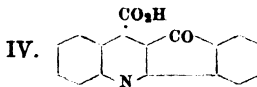
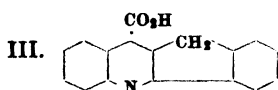
Isatin liefert bei der Oxydation mit Permanganat in siedender wäßriger Lösung 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) (Formel I; Syst. No. 3598) (FRIEDLAENDER, ROSCHDESTWENSKY, B. 48, 1843; vgl. Höchstes Farbw., D. R. P. 276808; C. 1914 II, 516; *Frdl.* 12, 259). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Acetanhydrid O.N.O'-N'-Tetraacetyl-isatyd (Formel II; Syst. No. 3637) (KOH, KLEIN, M. 33, 933). Liefert bei der



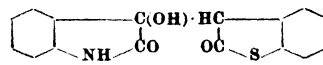
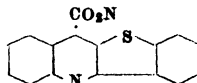
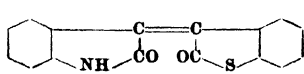
Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in Soda-Lösung oder in siedendem Wasser Dioxindol (KALL, B. 44, 1464; MARSCHALK, B. 45, 583). Isatin oxydiert Benzylamin bei Siedetemperatur und α -Amino-phenylessigsäure in siedendem Wasser zu Benzaldehyd (TRAUBE, B. 44, 3147). Beim Chlorieren von Isatin in wäBr. Suspension in Gegenwart von Kaliumjodid oder beim Zufügen von Natriumhypochlorit-Lösung zu einer Suspension von Isatin in 10%iger Salzsäure erhält man 1,5-Dichlor-isatin (S. 358) (BAYER & Co., D. R. P. 255772; C. 1913 I, 478; *Frdl.* 11, 280). Isatin gibt mit 2 Atomen Brom in heißem Eisessig 5-Brom-isatin (BORSCHKE, JACOBS, B. 47, 360), mit 4 Atomen Brom in Schwefelsäure (D: 1,71) bei 40° 5,7-Dibrom-isatin (KALLE & Co., D. R. P. 245042; C. 1912 I, 1163; *Frdl.* 10, 355). Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure: Höchstes Farbw., D. R. P. 221529; C. 1910 I, 1856; *Frdl.* 10, 520; vgl. RUPE, STÖCKLIN, *Helv.* 7 [1924], 566; R., KERSTEN, *Helv.* 9 [1926], 580; CALVERY, NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* 47 [1925], 3059.

Isatin gibt mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung N-Methyl-isatin (FRIEDLAENDER, KILBASINSKI, B. 44, 3103; KOHN, OSTERSETZER, M. 34, 789; 37, 30; BORSCHKE, JACOBS, B. 47, 361). Kondensation von Isatin mit Resorcin in alkal. Lösung: Höchstes Farbw., D. R. P. 290599; C. 1916 I, 644; *Frdl.* 12, 265; vgl. a. Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 304674; C. 1918 I, 688; *Frdl.* 13, 605. Liefert mit Diazomethan in Äther 2,3-Dioxy-chinolin (HELLER, B. 52, 743; vgl. dazu ARNDT, EISTERT, ENDER, B. 62 [1929], 53). Bei der Umsetzung von

Isatin mit Cyclohexanon in alkal. Lösung (BORSCHKE, *B.* 41, 2207) entsteht neben 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) eine Verbindung ($C_{16}H_{12}O$)_x (Prismen aus Äther; F: 159° bis 160°) (B., A. 877, 106 Anm. 2). Isatin liefert beim Erhitzen mit Acetophenon und 20%igem wäßrigem Ammoniak unter Druck auf 130° 2-Phenyl-cinchoninsäureamid; reagiert analog mit Aceton (in der Siedehitze), Cyclohexanon, 4-Methyl-desoxybenzoin und 4-Methoxy-desoxybenzoin (BAYER & Co., D. R. P. 290703; *C.* 1916 I, 645; *Frdl.* 12, 724). Behandelt man Isatin und Acetophenon in der Kälte mit starkem wäßrigem Ammoniak, so erhält man eine Verbindung $C_{16}H_{12}O_2N$ (F: 152—153°; leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol; wird durch Alkali unter Bildung von Acetophenon zersetzt); analoge Verbindungen entstehen bei der Einw. von Isatin und kaltem wäßrigem Ammoniak auf 4-Methyl-acetophenon (Krystalle; F: 165—167°), Desoxybenzoin (gelbliches Pulver; F: 147°) und 3-Nitro-4-oxy-acetophenon (gelbe Krystalle; F: 191°; löslich in verd. Alkalien) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 301591; *C.* 1918 I, 148; *Frdl.* 13, 823). Isatin gibt mit Hydriodon in verd. Natronlauge 2.3(CH₃)-Benzoylen-chinolin-carbonsäure-(4) (Formel III), mit Indandion-(1.3) in verd. Natronlauge 2.3(CO)-Benzoylen-chinolin-carbonsäure-(4) (Formel IV) (NOELTING, HERZBAUM, *B.* 44, 2587). Gibt mit 1-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Kupfersalzen und Natriumacetat in Nitrobenzol bei 180° N-[Anthrachinylo-(1)]-isatin, bei Siedetemperatur 3.4-Phthalyl-acridon (Formel V; Syst. No. 3237) (B. & Co.,



D. R. P. 236407, 285771; *C.* 1911 II, 324; 1915 II, 510; *Frdl.* 10, 632; 12, 257). Reaktion mit Zinkstaub und Acetanhydrid s. S. 348. Das Silbersalz des Isatins gibt bei Einw. von Benzoylchlorid in Benzol auf dem Wasserbad α -Isatol (S. 350) (HELLER, *B.* 49, 2771). Isatin liefert beim Erhitzen mit Malonsäure in Eisessig auf 100—120° 2-Oxy-cinchoninsäure (BORSCHKE, JACOBS, *B.* 47, 358). Liefert mit 2-Mercapto-phenylessigsäure in Eisessig-Schwefelsäure [Thionaphthen-(3)]-[indol-(3)]-indigo (Formel VI; Syst. No. 4298) (MARSHALK, *J. pr.* [2] 88, 249). Gibt in siedendem verdünntem Alkohol mit 1 Mol p-Phenylendiamin Isatin- β -[4-amino-anil], mit weniger p-Phenylendiamin die Verbindung $C_{26}H_{25}O_2N_2$ (S. 353) (BINZ, HUETER, *B.* 48, 1038). Liefert mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin (REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* 372, 277). Kondensation von Isatin mit 1.2-Diamino-anthrachinon, 1.2.4-Triamino-anthrachinon und 3-Brom-2-amino-1-p-toluidino-anthrachinon: BAYER & Co., D. R. P. 251956; 252529; *C.* 1912 II, 1592, 1793; *Frdl.* 11, 643, 654; mit 2-Hydrazino-phenol-sulfonsäure-(4) und deren 6-Nitro-Derivat: LEONHARDT & Co., D. R. P. 258017; *C.* 1913 I, 1375; *Frdl.* 11, 399. Isatin gibt mit Methylmagnesiumjodid 3-Methyl-dioxindol (KOH, OSTERSETZER, *M.* 32, 911), mit Phenylmagnesiumbromid 3-Phenyl-dioxindol (K., *M.* 31, 747).

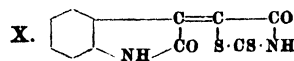
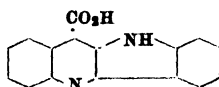


VI.

VII.

VIII.

{Liefert mit 3-Oxy-thionaphthen [Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo *Frdl.* 8, 484}; bei der Einw. von Isatin auf 3-Oxy-thionaphthen in heißer, ca. 17%iger Natronlauge erhält man [Thionaphtheno-3'-2':2.3-chinolin]-carbonsäure-(4) (Formel VII; Syst. No. 4314) und sehr geringe Mengen [Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo (NOELTING, HERZBAUM *B.* 44, 2586). Über ein Produkt, das aus Isatin und 3 Oxy-thionaphthen in siedendem Alkohol entsteht, vgl. KALLM & Co., D. R. P. 235625; *C.* 1911 II, 240; *Frdl.* 10, 479. Isatin gibt mit 2-Oxo-2.3-dihydro-thionaphthen in siedendem Methanol oder Alkohol 3-[2-Oxo-2.3-dihydro-thionaphthenyl-(3)]-dioxindol (Formel VIII; Syst. No. 4300), in Eisessig + konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur [Thionaphthen-(3)]-[indol-(3)]-indigo (Formel VI; Syst. No. 4298) (MARSHALK, *J. pr.* [2] 88, 247). Liefert mit Chinaldin bei 160—170° 3-Chinaldyliden-oxindol (Syst. No. 3576) (KOH, KLEIN, *M.* 33, 936). Beim Kochen gleicher Teile Isatin und Pyrrocolin (S. 120) entsteht die Verbindung $C_{22}H_{21}O_2N_4$ (S. 350) (SCHOLTZ, *B.* 45, 1723). Isatin gibt mit Indoxyl in alkal. Lösung Chinolincarbonensäure (Formel IX; IX. Syst. No. 3652) (BASF bei NOELTING, STEUER, *B.* 43, 3513). Einw. von Isatin in $NaHSO_3$ -Lösung auf essigsäure Lösungen von Indoxyl und 5-Methyl-



indoxyl: Höchster Farbw., D. R. P. 254365; *C.* 1913 I, 133; *Frdl.* 11, 301. Isatin liefert in alkal. Lösung mit 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-acetyl-pyrazolon-(5) 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-[4-carboxy-chinoly-(2)]-pyrazolon-(5) (H. F., D. R. P. 270487; *C.* 1914 I, 1040; *Frdl.* 11, 970). Gibt mit Rhodanin in heißem Eisessig [Indol-(3)]-[2-thion-thiazolin-(5)]-indigo (Formel X auf S. 349; Syst. No. 4575) (ANDREASCH, *M.* 38, 138; vgl. GRÄNACHER, MAHAL, *Helv.* 6 [1923], 467, 471); reagiert analog mit 3-Phenyl-rhodanin, „Senfölessigsäure“ und 4-Oxo-2-imino-thiazolidin (A.).

Salze des Isatins.

$2C_8H_5O_2N + HClO_4 + 2H_2O$. Fast farblose Prismen (HOFMANN, METZLER, HÖBOLD, *B.* 43, 1082). Schwer löslich in Benzol und Tetrachloräthan mit gelber Farbe; wird durch Wasser und Alkohol hydrolysiert. — $NaC_8H_4O_2N$. Beständigkeit in wäßrig-alkoholischer Natronlauge von verschiedenem Alkohol-Gehalt: HELLER, *B.* 50, 1200. — $KC_8H_4O_2N$. Beständigkeit in wäßrig-alkoholischer Kalilauge von verschiedenem Alkohol-Gehalt: HE.

Umwandlungsprodukte von unbekannter Konstitution aus Isatin.

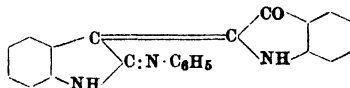
α -Isatol $C_{22}H_{15}O_6N_3$ ¹⁾. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch und ebullioskopisch bestimmt (HELLER, *B.* 49, 1082; 53 [1920], 1545; H., KÖHLER, *B.* 56 [1923], 1598). Konstitution: H., *J. pr.* [2] 135 [1932], 224; s. a. G. HELLER, Über Isatin, Isatyd, Dioxindol und Indophenin (AHRENS-HERZsche Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Neue Folge, Heft 5 [Stuttgart 1931]; *S.* 140. — B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Silbersalz des Isatins in siedendem Benzol (H., *B.* 49, 2771). — Rote Prismen (aus Methylal), Nadeln (aus Essigsäure). *F.*: 194,5° (schwache Zersetzung) (H., *B.* 49, 2772; 54 [1921], 2218). Löslich in 2000 Tln. Alkohol (H., *B.* 54, 2219), sehr schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Eisessig mit roter Farbe, in Essigester mit gelber Farbe (H., *B.* 49, 2772). Unlöslich in Mineralsäuren und in Soda-Lösung, schwer löslich in Ammoniak, leicht in verd. Natronlauge mit orangeroter Farbe (H., *B.* 49, 2772). — Bei längerer Einw. von verd. Natronlauge in der Kälte oder beim Erhitzen der alkoh. Lösung bildet sich isatinsaures Natrium (H., *B.* 49, 2772; vgl. H., *B.* 53, 1545). α -Isatol reagiert nicht mit Natriumdisulfit, mit Natriumnitrit in Eisessig, mit Methyljodid bei 100°, mit Benzoylchlorid, mit Phenylhydrazin (H., *B.* 49, 2773). Einw. von Diazomethan: H., *B.* 49, 2773.

Verbindung $C_{22}H_{22}O_3N_4$. *B.* Beim Kochen gleicher Teile Isatin und Pyrrocolin (*S.* 120) in Eisessig (SCHOLTZ, *B.* 45, 1723). — Tafeln. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. — Färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft allmählich blau.

Funktionelle Derivate des Isatins.

Isatin- α -anil $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} C:N \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form (*S.* 439).

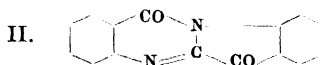
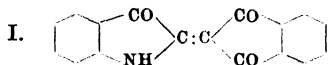
B. Beim Erwärmen von Hydrocyanarbondiphenylimid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 208) mit Aluminiumchlorid in Benzol auf 30–35° (BAYER & Co., D. R. P. 277396; *C.* 1914 II, 675; *Frdl.* 12, 258). Bei der Einw. von Luft auf Oxindolanil in wäßr. Alkohol (PUMMERER, *B.* 44, 350). {Bei der Einw. von Nitrosobenzol auf Indoxylsäure (PUMMERER, GOETTLER, *B.* 43, 4273; 43, 1381; P., *B.* 44, 343). Aus [Indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo-monoanil (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3599) bei der Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung (P., G., *B.* 43, 1386). — Existiert in einer violetten Form (Prismen aus Benzol) und einer gelbbraunen Form (Blätter aus verd. Alkohol) (vgl. a. *Hptw.*) (P., *B.* 44, 339, 343; vgl. RUPE, APOTHEKER, *Helv.* 9 [1926], 1053). Schmelzpunkt beider Formen: 126° (P.). In Petroläther löst sich die violette Form sofort, die gelbbraune Form allmählich mit roter Farbe; bei –20° löst sich die gelbbraune Form in Benzol, Chlorbenzol, Äthylbromid oder Methylal mit gelbbrauner Farbe, die innerhalb von 1–2 Min. in Rot übergeht; die violette Form löst sich bei –20° in den genannten Lösungsmitteln mit roter Farbe, in Aceton oder Phthal-säurediäthylester mit blauroter, in Braunrot übergehender Farbe, in Alkoholen mit rotbrauner Farbe (P.).



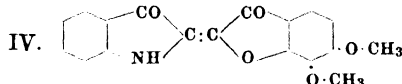
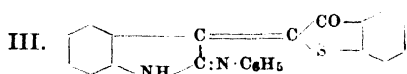
Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ und wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Leuchtgas-Atmosphäre 2-Anilino-indoxyl (Syst. No. 3427) (PUMMERER, GOETTLER, *B.* 43, 1381). Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium in alkoh. Lösung in der Wärme Indigo (GEIGY & Co.,

¹⁾ Ein als β -Isatol bezeichnetes Isomeres wird nach dem Literatur-Schlussstermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von HELLER, FUCHS (*J. pr.* [2] 110, 284) beschrieben. — HANTZSCH (*B.* 54, 1249; 55, 3180; 58, 689) und HA., KRÖBER (*J. pr.* [2] 115, 127) konnten α -Isatol nach den Angaben HELLERS nicht darstellen und halten es für unreines Isatold $C_{22}H_{15}O_6N_3$. — HANTZSCH (*B.* 54, 1232) verwendete die Namen α - und β -Isatol vorübergehend für β -Methylisatold (*S.* 459) und ein daraus entstehendes Isomerisationsprodukt.

D. R. P. 119280; *C.* 1901 I, 867; *Frdl.* 6, 583; SANDMEYER, *Z. Farben- u. Textilchem.* 2 [1903], 134), in der Kälte Indoxyl (P., G., *B.* 43, 1384). Gibt mit Methyljodid oder Dimethylsulfat und Natriumäthylat-Lösung 1-Methyl-isatin-anil-(2) (P., *B.* 44, 344; ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* 45, 2075). Liefert mit 1 Mol Acetylaceton in siedendem Acetanhydrid 2-Diacetyl-methylen-indoxyl (S. 438); reagiert analog mit Benzoylaceton (HERZOG, JOLLES, *B.* 48, 1576). Gibt mit 1.3-Dioxo-hydrinden in siedendem Xylol [3-Oxo-inden-(2)-[indol-(2)]-indigo (Formel I; S. 443) (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* 31, 61). Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid eine Verbindung (hellgelbe Krystalle aus Xylol; F: 258—259°), die mit NaHSO₃ ein in Wasser schwer lösliches Additionsprodukt gibt und beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in einen gelben Farbstoff übergeht (Höchstes Farbw., D. R. P. 246715; *C.* 1912 I, 1874; *Frdl.* 10, 403). Gibt mit Anthranilsäure in heißem Eisessig oder mit Anthranilsäure und anthranilsaurem Natrium in siedendem Alkohol 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) (Formel II; Syst. No. 3598)



(FRIEDLAENDER, ROSCHDESTWENSKY, *B.* 48, 1846; BASF, D. R. P. 288055; *C.* 1915 II, 1225; *Frdl.* 12, 263). Umsetzungen mit 5-Brom-anthranilsäure und mit Benzidin-dicarbon-säure-(3.3'): BASF, D. R. P. 288055. {Durch Kondensation mit 3-Oxy-thionaphthen erhält man [Thionaphthen-(2)-[indol-(2)]-indigo *Frdl.* 8, 1375}; KALLE & Co., D. R. P. 225242; *C.* 1910 II, 1010; *Frdl.* 9, 1196). Bei der Umsetzung von Isatin- α -anil mit 3-Oxy-thionaphthen in heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhält man die braune Form des [Thionaphthen-(2)-[indol-(3)]-indigo-monoanils (Formel III; Syst. No. 4298) (P., *B.* 44, 351). Gibt mit 6.7-Dimethoxy-cumaronon in Solventnaphtha [6.7-Dimethoxy-cumaron-(2)-[indol-(2)]-indigo (Formel IV; Syst. No. 4300) (FE., FR., *M.* 31, 66); analog konstituierte



Indigoide entstehen bei der Einw. von Isatin- α -anil auf 1.4-Dioxy-isochinolin, 3-Methyl-pyrazolon-(5), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5), Barbitursäure und Rhodanin (FE., FR.) sowie auf 3-Oxo-2.3-dihydro-[benzo-parathiazin] und dessen S-Dioxyd (Sulfazon) (HERZOG, *B.* 51, 518; 52, 2272). — Darstellung von Küpenfarbstoffen durch Kondensation von Isatin- α -anil mit 5-Oxy-acenaphthen: BAYER & Co., D. R. P. 237266; *C.* 1911 II, 499; *Frdl.* 10, 544; mit α -Anthrol: KALLE & Co., D. R. P. 271519; *C.* 1914 I, 1236; *Frdl.* 11, 311; mit β -Hydrindon: K. & Co., D. R. P. 227862; *C.* 1910 II, 1641; *Frdl.* 10, 547; mit 4-Benzolazo-naphthol-(1): K. & Co., D. R. P. 245281; *C.* 1912 I, 1410; *Frdl.* 10, 531; mit 6'-Oxy-[benzo-1'.2':3.4-carbazol]: K. & Co., D. R. P. 269123; *C.* 1914 I, 510; *Frdl.* 11, 308.

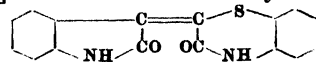
Isatin- α -[naphthyl-(1)-imid] $C_{18}H_{13}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C:N \cdot C_{10}H_7$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Methyl-isatin und α -Naphthylamin in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (Höchstes Farbw., D. R. P. 242614; *C.* 1912 I, 386; *Frdl.* 10, 355). — Orangegelbe Krystalle. F: 246°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Aceton mit orangegelber bis brauner Farbe. — Gibt mit Schwefelammonium in warmem Alkohol Indigo. Wird durch heiße verdünnte Mineralsäuren in Isatin und α -Naphthylamin gespalten. — Die alkoh. Lösung wird bei Zusatz von Alkalilauge blau bis blaugrün.

Isatin- α -[naphthyl-(2)-imid] $C_{18}H_{13}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C:N \cdot C_{10}H_7$ bzw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Höchstes Farbw., D. R. P. 242614; *C.* 1912 I, 386; *Frdl.* 10, 355). — Scharlachrote Krystalle. F: 208°. Gleich in der Löslichkeit und im chemischen Verhalten der vorangehenden Verbindung.

Isatin- α -[4-dimethylamino-anil] $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ bzw. desmotrope Form (*S.* 440). Gibt beim Zufügen von wenig Kalilauge zur alkoh. Lösung eine vorübergehende Blaufärbung; löst sich in alkoh. Kalilauge mit grüner Farbe (PUMMERER, GOETTLER, *B.* 43, 1382 Anm.; vgl. *B.* 42, 4271). — Zur Umwandlung des blauen Hydrochlorids in die gelbe Form (P., G., *B.* 42, 4277) vgl. noch P., *B.* 43, 1371 Anm. 2.

Isatin- β -anil, Phenylmesatin $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C(N \cdot C_6H_5) \cdot CO$ bzw. desmotrope Form (*S.* 441). *B.* Aus Isatin und Anilin bei Gegenwart von etwas Jod in siedendem Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] 89, 46). — Hellrötliche Tafeln (aus Alkohol), F: 226°

(K.); goldgelbe Prismen (aus Amylalkohol), F: 221° (PUMMERER, GOETTLER, *B.* 43, 1380). Leicht löslich in Anilin, Amylalkohol, Nitrobenzol (K.) und Pyridin (P., G.), schwer in heißem Benzol (K.). — Gibt bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge 3-Anilino-oxindol (P., G.). Liefert mit 3-Oxo-2,3-dihydro-[benzo-parathiazin] in siedendem Acetanhydrid [Indol-(3)-[benzo-parathiazin-(2)]-indigo (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4570) (HERZOG, *B.* 52, 2274); reagiert analog mit dem zugehörigen 8-Dioxyd (Sulfazon) (H., *B.* 51, 519). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (K.). Die Lösung in kalter 1n-Natronlauge ist gelbrot und scheidet nach einiger Zeit ein rotes Natriumsalz aus (P., G.). Gibt keine Indophenin-Reaktion (K.).



Isatin- β -[2-nitro-anil], [2-Nitro-phenyl]-imesatin $C_{14}H_9O_3N_3 =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{N} \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und 2-Nitro-anilin bei Gegenwart von etwas Jod in siedendem Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] 89, 47). — Rotgelbe Nadeln mit $2C_2H_5O$ (aus verd. Alkohol). F: 146–147°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, in Alkalien mit braunroter Farbe. Gibt die Indophenin-Reaktion.

Isatin- β -o-tolylimid, o-Tolyl-imesatin $C_{15}H_{11}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$
 bzw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] 89, 46). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 178–179°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter, beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergehender Farbe. Gibt keine Indophenin-Reaktion.

Isatin- β -m-tolylimid, m-Tolyl-imesatin $C_{15}H_{11}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$
 bzw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] 89, 46). — Gelbe Nadeln. F: 238°. Löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. Gibt keine Indophenin-Reaktion.

Isatin- β -p-tolylimid, p-Tolyl-imesatin $C_{15}H_{11}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$
 bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und p-Toluidin in siedendem Alkohol (PUMMERER, GOETTLER, *B.* 43, 1381) oder bei Gegenwart von etwas Jod in siedendem Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] 89, 47). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 222–223° (P., G.), 217–218° (K.). Leicht löslich in heißem Alkohol (P., G.; K.). — Löslich in Alkalien mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit brauner, beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergehender Farbe (K.). Gibt keine Indophenin-Reaktion. (K.).

Isatin- β -[naphthyl-(1)-imid], α -Naphthyl-imesatin $C_{18}H_{13}ON_2 =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{N} \cdot C_{10}H_7) \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und α -Naphthylamin bei Gegenwart von etwas Jod in siedendem Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] 89, 48). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 243°. Löslich in Alkohol und Äther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefvioletter, beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergehender Farbe, in Alkalien mit braunroter Farbe. Gibt keine Indophenin-Reaktion.

Isatin- β -[naphthyl-(2)-imid], β -Naphthyl-imesatin $C_{18}H_{13}ON_2 =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{N} \cdot C_{10}H_7) \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und β -Naphthylamin in siedendem Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] 89, 48). — Braungelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 216°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter, beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergehender Farbe, in Alkalien mit brauner Farbe. Gibt keine Indophenin-Reaktion.

Isatin- β -[4-oxy-anil], [4-Oxy-phenyl]-imesatin $C_{14}H_{10}O_2N_2 =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{N} \cdot C_6H_4 \cdot OH) \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ bzw. desmotrope Form (*S.* 441). *B.* Aus Isatin und 4-Aminophenol bei Gegenwart von etwas Jod in siedendem Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] 89, 48). — Löslich in konz. Schwefelsäure und in Alkalien mit rotbrauner Farbe.

Isatin- β -[4-amino-anil], [4-Amino-phenyl]-imesatin $C_{14}H_{11}ON_3 =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{N} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und 1 Mol p-Phenylendiamin in siedendem verdünntem Alkohol (BINZ, HUETER, *B.* 49, 1039). — Rubinrote Nadeln (aus Alkohol). F: 239–241° (Zers.). — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd eine Verbindung $C_{14}H_{11}O_2N_3$ (*S.* 353). Geht beim Erwärmen mit Eisessig oder bei Einw. von Isatin

in heißem Alkohol in die Verbindung $C_{26}H_{25}O_2N_7$ (s. u.) über. Gibt mit Benzaldehyd ein gelbes, unbeständiges Benzalderivat. — $NaC_{14}H_{10}ON_3$. — $AgC_{14}H_{10}ON_3$. Dunkelfarbig.

Verbindung $C_{16}H_{11}O_2N_3$. B. Beim Erwärmen von Isatin- β -[4-amino-anil] mit Wasserstoffperoxyd-Lösung (BINZ, HUETER, B. 48, 1040). — Schwarze Nadeln. F: ca. 232°. — Gibt mit Schwefelsäure ein in Wasser unlösliches Sulfurierungsprodukt.

Isatin- β -[4-dimethylamino-anil], [4-Dimethylamino-phenyl]-imesatin $C_{16}H_{15}ON_3$
 $= C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \diagdown CO \end{array}$ bzw. desmotrope Form (S. 441). B. Aus Isatin und

N,N-Dimethyl-p-phenylen-diamin bei Gegenwart von etwas Jod in heißem verdünntem Alkohol (KNOEVENAGEL, J. pr. [2] 89, 49). — F: 218°.

Isatindianil $C_{20}H_{15}N_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \diagdown \\ \diagdown NH \end{array} \begin{array}{c} \diagup N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown C \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$ (S. 442). B. Aus Oxindol-anil und Nitrosobenzol in warmer alkoholischer Lösung (PUMMERER, B. 44, 351). — F: 212° bis 213°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Äther, schwer in Petroläther und kaltem Wasser.

Verbindung $C_{30}H_{25}O_2N_7 = HN \begin{array}{c} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown CO \end{array} \begin{array}{c} \diagup C \diagdown \\ \diagdown NH \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C \begin{array}{c} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown CO \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \diagup NH \end{array}$ bzw. desmotrope Formen (S. 443). B. Aus 3,2 Tln. Isatin und 1 Tl. p-Phenyldiamin in siedendem verdünntem Alkohol (BINZ, HUETER, B. 48, 1041). Aus 1 Tl. Isatin und 1 Tl. p-Phenyldiamin bei Gegenwart von etwas Jod in siedendem verdünntem Alkohol (KNOEVENAGEL, J. pr. [2] 89, 49). Aus Isatin- β -[4-amino-anil] beim Erwärmen mit Eisessig oder bei Einw. von Isatin in warmem Alkohol (B., H., B. 48, 1039). — Gibt beim Erwärmen mit p-Phenyldiamin Isatin-[4-amino-anil] (B., H.).

Isatin- α -oxim, α -Isatoxim, 2-Oximino-indoxyl $C_8H_5O_2N_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown NH \end{array} \begin{array}{c} \diagup C \diagdown \\ \diagdown N \cdot OH \end{array}$ (S. 443). B. Beim Schütteln einer Lösung von O-Methyl-isatin (S. 458) in Benzol mit einer wäßr. Hydroxylamin-Lösung (HELLER, B. 49, 2773). — Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Äther und heißem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin. Löslich in Natronlauge mit gelber, in alkoh. Natriumäthylat-Lösung mit violetter Farbe. — Geht beim Erwärmen mit verd. Natronlauge in Benzoylenharnstoff (Syst. No. 3591) über. — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung.

Isatin- α -[oximäthyläther] $C_{10}H_{10}O_2N_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown NH \end{array} \begin{array}{c} \diagup C \diagdown \\ \diagdown N \cdot O \cdot C_2H_5 \end{array}$ (S. 443). Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 139—140° (HELLER, B. 49, 2774). Leicht löslich in Aceton, Benzol und Äther, ziemlich schwer in Ligroin. — Geht in alkal. Lösung in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch in Benzoylenharnstoff über. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe. Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung. — Das blaue Silbersalz löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe unter Abscheidung von Isatin- α -oximäthyläther, in Pyridin mit roter Farbe und blauer Fluorescenz.

Isatin- β -oxim, β -Isatoxim, 3-Oximino-oxindol $C_8H_5O_2N_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \diagdown \\ \diagdown N \cdot OH \end{array} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown NH \end{array}$ bzw. $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \diagdown \\ \diagdown N \end{array} \begin{array}{c} \diagup N \cdot OH \\ \diagdown C \cdot OH \end{array}$ (S. 443). B. Aus Isatin und Hydroxylamin-hydrochlorid beim Behandeln mit verd. Kalilauge (KOH, OSTERSETZER, M. 34, 1741) oder beim Kochen mit wäßr. Natriumacetat-Lösung (BORSCHKE, SANDER, B. 47, 2819). — F: 221—222° (Zers.) (B., S.). — Gibt bei der Reduktion mit granuliertem Zink und Eisessig das Zinksalz des Isoindigos(?) (Syst. No. 3599) (A. MEYER, C. r. 167, 1071). Liefert bei Umsetzung mit Phosphorpentachlorid in Äther und nachfolgender Destillation unter vermindertem Druck 2-Cyan-phenylisocyanat (B., S.). Gibt beim Erwärmen mit Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid und nachfolgenden Eintragen in Wasser N,N'-Bis-[2-cyan-phenyl]-harnstoff (B., S.). Gibt mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge N-Methyl-isatin- β -[oximäthyläther] (S. 353), mit Diäthylsulfat und verd. Natronlauge Isatin- β -[oximäthyläther] (B., S.). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht N-Acetyl-isatin- β -[oximacetat] (S. 356) (K., O.; B., S.).

S. 443, Z. 14 v. u. statt „diazoniumchlorid-(5)“ lies „diazoniumchlorid-(6)“.

Isatin- β -[oximäthyläther] $C_{10}H_{10}O_2N_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \diagdown \\ \diagdown N \cdot O \cdot C_2H_5 \end{array} \begin{array}{c} \diagup C \diagdown \\ \diagdown NH \end{array} \begin{array}{c} \diagup N \cdot O \cdot C_2H_5 \\ \diagdown CO \end{array}$ bzw.
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \diagdown \\ \diagdown N \end{array} \begin{array}{c} \diagup N \cdot O \cdot C_2H_5 \\ \diagdown C \cdot OH \end{array}$ (S. 443). B. Durch Schütteln von Isatin- β -oxim mit Diäthylsulfat

und verd. Natronlauge (BORSCHÉ, SANDER, *B.* 47, 2820). — F: 131° (B., S.), 142° (HELLER, *B.* 49, 2774). Löslich in verd. Natronlauge und in Natriumäthylat-Lösung mit rötlichgelber Farbe, unlöslich in Ammoniak und Soda-Lösung (H.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (H.).

Isatin- β -phenylhydrazon $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bzw. deemotrope Form (*S.* 444). *B.* s. bei Isatin, *S.* 348. — F: 210° (ALBERT, HURTZIG, *B.* 52, 542), 211° (MARTINET, *C. r.* 168, 690).

Isatin- β -acetylphenylhydrazon $C_{16}H_{13}O_2N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C=N \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bzw.

desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und salzsaurem α -Acetyl-phenylhydrazin in warmem Alkohol (AUWERS, *A.* 381, 310). — Grünlichgelbe Krystalle. F: 196°. Löslich in Eisessig, Aceton und Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. — Geht beim Kochen mit Alkohol in Isatin- β -phenylhydrazon über. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Essigester Acetanilid.

Isatin- β -benzoylphenylhydrazon $C_{21}H_{15}O_2N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C=N \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und salzsaurem

α -Benzoyl-phenylhydrazin in heißem Alkohol (AUWERS, *A.* 381, 308). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 195—196°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Essigester Benzanilid. Liefert mit alkoh. Natronlauge Isatin- β -phenylhydrazon und Äthylbenzoat.

Isatin- α -anil- β -phenylhydrazon $C_{20}H_{16}N_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C=N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} C:N \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxindolanil und Benzoldiazoniumchlorid in salzsaurer Lösung (PUMMERER, *B.* 44, 351). — Braungelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 189—190°.

3-Diazo-oxindol $C_8H_7ON_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(N_2) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bzw. desmotrope Form (*S.* 445). Beim Erhitzen der Lösung in Benzol im Rohr auf 200° entsteht Isoindigo (Syst. No. 3599) (STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* 49, 1928).

N-Methyl-isatin $C_9H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} CO$ (*S.* 446). *B.* Durch Erwärmen von Oximinoessigsäure-methylanilid mit konz. Schwefelsäure auf 55—70° und Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 240). {Aus 1-Methyl-3.3-dichlor-oxindol . . . *B.* 17, 564, 565; vgl. KOHN, OSTERSETZER, *M.* 37, 31}. Aus Isatin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKI, *B.* 44, 3103; Ko., O., *M.* 34, 789; 37, 30; BORSCHÉ, JACOBS, *B.* 47, 361). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von O-Methylisatin mit Benzol oder Methanol im Rohr auf 200—205° (HELLER, *B.* 52, 441, 445). Aus 1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester durch Kochen mit Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgendes Ansäuern (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 99). — F: 134° (M.), 132° (Ko., O., *M.* 34, 790).

Gibt mit Zinkstaub und siedendem Acetanhydrid N.N'-Dimethyl-O.O'-diacetyl-isatyd (Syst. No. 3637) (KOHN, OSTERSETZER, *M.* 34, 791). Wird durch $Na_2S_2O_4$ in wäBr. Lösung zu N-Methyl-dioxindol reduziert (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 78). Liefert mit Brom in wäBr. Lösung (Ko., O., *M.* 34, 791) oder in siedendem Eisessig (BORSCHÉ, JACOBS, *B.* 47, 363) 1-Methyl-5-brom-isatin. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid erhält man 1-Methyl-3.3-dichlor-oxindol (KOHN, KLEIN, *M.* 33, 938; Ko., O., *M.* 37, 26). Liefert mit 1 Mol Bariumhydroxyd in siedendem Wasser das Bariumsalz der N-Methyl-isatinsäure (Ko., KL., *M.* 33, 939; Ko., O., *M.* 34, 1743). Gibt mit Acetophenon in wäBrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad die Verbindung $C_{22}H_{21}O_3N$ (*S.* 355) (B., J.). Bei der Einw. von 4-Phenylbenzophenon-kalium¹⁾ in Äther + Benzol entsteht N-Methyl-isatin-kalium $KC_9H_7O_2N$ in Form tiefblauer Flocken (SCHLENK, THAL, *B.* 46, 2849). N-Methyl-isatin gibt bei mehrstäbigem Erhitzen mit Malonsäure in Eisessig auf 100° 2-Methylamino- β -carboxy-zimtsäure (B., J., *B.* 47, 361; AESCHLIMANN, *Soc.* 1926, 2908). Gibt mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid in siedendem Benzol 1-Methyl-3-phenyl-dioxindol (Ko., O., *M.* 34, 1748), mit $2\frac{1}{2}$ Mol

¹⁾ Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. BACHMANN, *Am. Soc.* 55 [1933], 1179.

Phenylmagnesiumbromid in Äther 1-Methyl-2.3-oxido-2.3-diphenyl-indolin(?) (Syst. No. 4203) (Ko., O., *M.* 34, 793). Kondensiert sich mit 3-Oxy-thionaphthen bei Gegenwart von Natriumcarbonat in heißem verdünntem Alkohol zu [Thionaphthen-(2)]-[1-methyl-indol-(3)]-indigo (Syst. No. 4298) (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKI, *B.* 44, 3103), mit Oxindol bei Gegenwart von Salzsäure in heißem Eisessig zu [Indol-(3)]-[1-methyl-indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, *C. r.* 156, 899; *Bl.* [4] 15, 339), mit Indoxylsäure in schwach alkalischer Lösung zu [Indol-(2)]-[1-methyl-indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599) (W., B.). — Verhalten bei der Methylimid-Bestimmung nach HERZIG und MEYER: HERZIG, LIEB, *M.* 39, 289.

Verbindung $C_{10}H_9O_2N$. *B.* Bei 2-tägigem Erwärmen einer Lösung von N-Methyl-isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge mit Acetophenon auf dem Wasserbad (BORSCHKE, JACOBS, *B.* 47, 362). — Rotes Krystallpulver (aus Eisessig). *F.*: 240–242° (Zers.). 1 g löst sich in ca. 250 cm³ siedendem Eisessig; unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton.

N-Methyl-isatin- α -anil $C_{15}H_{11}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{N(CH}_3\text{)} \diagdown \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandlung von Isatin- α -anil mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (PUMMERER, *B.* 44, 340, 344) oder mit Dimethylsulfat und Natriumäthylat-Lösung (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* 45, 2075). — Rote Prismen (aus Petroläther). *F.*: 132° (P.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Petroläther und Alkohol (P.). Unlöslich in kalter verdünnter Essigsäure (P.). — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium in verd. Alkohol in der Wärme N,N'-Dimethyl-indigo (E., F.). Wird beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in N-Methyl-isatin und Anilin gespalten (P.). Liefert mit Indoxyl in Eisessig + Acetanhydrid in der Wärme N-Methyl-indigo (E., F.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tief braunroter, in verd. Salzsäure mit gelblicher Farbe (P.).

N-Methyl-isatin- β -oxim $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(N-OH)} \\ \diagup \text{N(CH}_3\text{)} \diagdown \end{smallmatrix} > \text{CO}$ (*S.* 446). *B.* Aus dem Bariumsalz der N-Methyl-isatinsäure und Hydroxylaminhydrochlorid in warmem Wasser (KOH, OSTERSETZER, *M.* 34, 1743). Aus N-Methyl-isatin, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in siedendem Wasser (BORSCHKE, SANDER, *B.* 47, 2823). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 196–198° (B., S.), 189–192° (K., O.). — Gibt beim Behandeln mit Phosphor-pentachlorid in absol. Äther und Destillieren des Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck Methyl-[2-cyan-phenyl]-carbamidsäurechlorid (B., S.).

N-Methyl-isatin- β -[oximmethyläther] $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(N-O-CH}_3\text{)} \\ \diagup \text{N(CH}_3\text{)} \diagdown \end{smallmatrix} > \text{CO}$. *B.* Aus Isatin- β -oxim und Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (BORSCHKE, SANDER, *B.* 47, 2819). Beim Kochen von N-Methyl-isatin- β -oxim mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (B., S., *B.* 47, 2823). — Orangegelbe Nadeln (aus Methanol). *F.*: 147–148°.

N-Methyl-isatin- β -[oximacetat] $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(N-O-CO-CH}_3\text{)} \\ \diagup \text{N(CH}_3\text{)} \diagdown \end{smallmatrix} > \text{CO}$. *B.* Durch Kochen von N-Methyl-isatin- β -oxim mit Acetanhydrid (KOH, OSTERSETZER, *M.* 34, 1744). — Dunkelgelbe Prismen. Erweicht bei ca. 135°; *F.*: 154–155°.

N-Methyl-isatin- β -phenylhydrazon $C_{15}H_{13}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(N-NH-C}_6\text{H}_5\text{)} \\ \diagup \text{N(CH}_3\text{)} \diagdown \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. desmotrope Form (*S.* 446). *B.* Aus N-Methyl-isatin und Phenylhydrazin in schwach essigsaurer alkoholischer Lösung (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 100). — *F.*: 140°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine unbeständige blutrote Färbung. Gibt mit Thiophen und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad eine grüne Färbung.

N-Äthyl-isatin $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{N(C}_2\text{H}_5\text{)} \diagdown \end{smallmatrix} > \text{CO}$ (*S.* 446). *B.* Aus Äthylanilin und Oxalylechlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (STOLLÉ, *B.* 46, 3916; D. R. P. 281046; *C.* 1915 I, 71; *Frdl.* 12, 254). Durch Erwärmen von Oximino-essigsäure-äthylanilid mit konz. Schwefelsäure auf 55–70° und Verdünnen des Reaktionsgemischs mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 240; GEIGY A.-G., D. R. P. 320647; *C.* 1920 IV, 223; *Frdl.* 13, 450). Aus 1-Äthyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester durch Kochen mit Natronlauge unter Luftzutritt und nachfolgendes Ansäuern (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 102). — *F.*: 95° (St.; M.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (M.).

N-Äthyl-isatin- β -phenylhydrazon $C_{16}H_{15}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(N-NH-C}_6\text{H}_5\text{)} \\ \diagup \text{N(C}_2\text{H}_5\text{)} \diagdown \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus N-Äthyl-isatin und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 103). — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 74°. Fast unlöslich in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine unbeständige blutrote Färbung.

N-Phenyl-isatin $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{N(C}_6\text{H}_5\text{)} \diagdown \end{smallmatrix} > \text{CO}$ (*S.* 447). *B.* Durch Erwärmen von Diphenyloxamidsäurechlorid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 208) mit Aluminiumchlorid in

Schwefelkohlenstoff (STOLLÉ, *B.* 46, 3915; vgl. D. R. P. 281046; *C.* 1915 I, 71; *Frdl.* 12, 254). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). F: 138°. — Wird von Alkalien unter Bildung von Salzen der N-Phenyl-isatinsäure gespalten. Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120° 1-Phenyl-3.3-dichlor-oxindol.

N-Phenyl-isatin- β -hydrazon („Hydraziphenylisatin“) $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} C(:N \cdot NH_2) \\ N(C_6H_5) \end{smallmatrix} \right\rangle CO$ ¹⁾. *B.* Aus N-Phenyl-isatin und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (STOLLÉ, *B.* 47, 2121). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Ziemlich schwer löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-Benzyl-isatin $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ N(CH_2 \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \right\rangle CO$ (*S.* 447). *B.* Durch Erwärmen von Oximinocessigsäure-phenylbenzylamid mit konz. Schwefelsäure auf 55—70° und nachfolgendes Verdünnen mit Wasser (GEIGY A.-G., D. R. P. 320647; *C.* 1920 IV, 223; *Frdl.* 13, 450).

N- α -Anthrachinonyl-isatin $C_{22}H_{11}O_4N = OC \left\langle \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle N \cdot C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_5$. *B.* Aus 1-Anilino-anthrachinon und Oxalylechlorid in Nitrobenzol bei 100—120° (BAYER & Co., D. R. P. 282490; *C.* 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 255). Aus Isatin und 1-Chlor-anthrachinon bei Gegenwart von Kupferacetat und Natriumacetat in Nitrobenzol bei 180° (B. & Co., D. R. P. 285771; *C.* 1915 II, 510; *Frdl.* 12, 257). — Orange gelbe, im durchfallenden Licht fast farblose Tafeln (aus Nitrobenzol). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in Alkalien mit roter Farbe. — Geht bei Einw. von Aluminiumchlorid in siedendem Nitrobenzol oder beim Kochen mit sehr verd. Natronlauge in 3.4-Phthalyl-acridon (*S.* 443) über (B. & Co., D. R. P. 286095; *C.* 1915 II, 568; *Frdl.* 12, 471).

N-Acetyl-isatin $C_{10}H_7O_2N = C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle CO$ (*S.* 447). *B.* Aus dem Natriumsalz des Isatins und Acetylchlorid in Benzol bei Zimmertemperatur (HELLER, *B.* 51, 430). — F: 141° (H.), 142—143° (AUWERS, *A.* 381, 311).

N-Acetyl-isatin- β -[oximacetat] $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \\ N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle CO$. *B.* Durch Kochen von Isatin- β -oxim mit Acetanhydrid (KOH, OSTERSETZER, *M.* 34, 1742; BOESCHE, SANDER, *B.* 47, 2819). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 175° (B., S.), 174° bis 175° (K., O.). — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol (B., S.). Wird beim Erwärmen mit 5%iger Schwefelsäure oder Natronlauge in Isatin- β -oxim und Essigsäure gespalten (B., S.).

N-Acetyl-isatin- β -phenylhydrazon $C_{16}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle CO$ bzw. desmotrope Formen (*S.* 448). *B.* Aus N-Acetyl-isatin und Phenylhydrazin-hydrochlorid in heißem Alkohol (AUWERS, *A.* 381, 311). — F: 132—134°.

N-Benzoyl-isatin- α -phenylhydrazon $C_{21}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ N(CO \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \right\rangle C \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Vgl. 1-Benzoyl-2-benzolazo-indoxyl, Syst. No. 3448.

N-Benzoyl-isatin- β -phenylhydrazon $C_{21}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ N(CO \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \right\rangle CO$. *B.* Durch Behandeln von in Aceton gelöstem Isatin- β -phenylhydrazon mit Benzoylchlorid und kalter verdünnter Natronlauge (AUWERS, *A.* 381, 309). Aus N-Benzoyl-isatin und Phenylhydrazin-hydrochlorid in siedendem Alkohol (A.). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 203°. Löslich in Eisessig und Aceton, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

N-Äthoxalyl-isatin $C_{12}H_9O_4N = C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ N(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} \right\rangle CO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Isatins und Äthoxalylechlorid in Benzol bei 45—50° (HELLER, *B.* 51, 436). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 180—182°. — Wird durch verd. Alkali unter Bildung von Isatin hydrolysiert (H.). Gibt beim Erhitzen mit Alkohol N-Äthoxalyl-isatinsäure-äthylester (H.; vgl. H., LAUTH, *J. pr.* [2] 118 [1926], 227). — Gibt die Indophenin-Reaktion (H.).

Isatin-N-carbonsäuremethylester, N-Carbomethoxy-isatin $C_{10}H_7O_4N = C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ N(CO_2 \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle CO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Isatins und Chlorameisensäuremethylester in Benzol bei 40—45° (HELLER, *B.* 51, 432). — Goldgelbe Krystalle. F: 170°

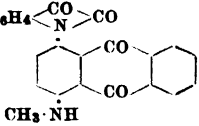
¹⁾ Zur Formulierung als Hydrazon vgl. STAUDINGER, HAMMET, *Helv.* 4 [1921], 221.

(Zers.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Äther und Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Methanol N-Carbomethoxy-isatinsäuremethylester (H.; vgl. H., LAUTH, *J. pr.* [2] 113 [1926], 225, 230).

Isatin-N-carbonsäureäthylester, N-Carbäthoxy-isatin $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Aus dem Natriumsalz des Isatins und Chlorameisensäure-äthylester in Benzol bei 40—45° (HELLER, *B.* 51, 431). Aus N-Carbäthoxy-isatinsäure beim Erhitzen auf 185° oder beim Erwärmen mit Acetanhydrid (H., *B.* 51, 434; H., LAUTH, *J. pr.* [2] 113 [1926], 229). — Gelbe Krystalle (aus Aceton + Ligroin). F: 117°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (H., *B.* 51, 431). — Geht beim Kochen mit Wasser oder bei Einw. von 50%iger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure bei Zimmer-temperatur in N-Carbäthoxy-isatinsäure über (H., *B.* 51, 433; H., L., *J. pr.* [2] 113, 228). N-Carbäthoxy-isatinsäure entsteht auch beim Auflösen von Isatin-N-carbonsäureäthylester in verd. Natronlauge und sofortigen Ansäuern (H., L.); bei längerer Einw. von verd. Alkali erhält man Isatin (H., *B.* 51, 431). Gibt beim Erwärmen mit Alkohol N-Carbäthoxy-isatinsäureäthylester (H., *B.* 51, 432; H., L., *J. pr.* [2] 113, 225). — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure erst eine dunkelgrüne, dann eine blaue Färbung (H., *B.* 51, 431).

N,N'-Carbonyl-di-isatin $C_{17}H_9O_5N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{CO} \text{CO} \text{OC} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} C_6H_4$. B. Aus dem Natriumsalz des Isatins und $\frac{1}{2}$ Mol Phosgen in Benzol + Toluol bei 50—60° (HELLER, *B.* 51, 430). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). Verfärbt sich und sintert bei 180°, schmilzt unter Zersetzung bei 218°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Benzol und Alkohol. — Wird bei längerem Kochen mit Eisessig oder Wasser unter Bildung von Isatin gespalten. Gibt mit Alkalien N,N'-Carbonyl-di-isatinsäure. — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure erst eine violette, dann eine blaue Färbung.

N-Carbäthoxy-isatin-dioxim $C_{11}H_{11}O_4N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$. B. Aus N-Carbäthoxy-isatin und Hydroxylamin in Alkohol (HELLER, *B.* 51, 431). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 145° (Zers.). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Geht in sodaalkalischer Lösung in Isatin- β -oxim über. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine blutrote Färbung.

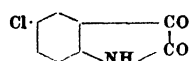
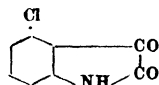
N-[4-Methylamino-anthrachinyonyl-(1)]-isatin $C_{22}H_{14}O_4N_2$, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ . s. nebenstehende Formel. B. Aus Isatin und 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon bei Gegenwart von Kupferacetat und Natriumacetat in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 285771; *C.* 1915 II, 510; *Frdl.* 12, 257). — Braune Blättchen (aus Nitrobenzol). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe. — Gibt mit Alkalien dunkelblaugrüne, in Wasser leicht lösliche Salze der entsprechenden Isatinsäure.

N-Benzolsulfonyl-isatin $C_{14}H_9O_4NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{SO}_2 \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Aus dem Natriumsalz des Isatins und Benzolsulfochlorid in Benzol auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* 51, 430). — Hellgelbe Prismen (aus Aceton). F: 186,5—187°. Leicht löslich in Eisessig, heißem Benzol und Alkohol. — Wird durch siedendes Wasser gespalten. Gibt mit verd. Alkalien Salze der N-Benzolsulfonyl-isatinsäure. — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure eine grünblaue Färbung.

Substitutionsprodukte des Isatins.

4-Chlor-isatin $C_8H_5O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. B. Neben 6-Chlor-isatin beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[3-chlor-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und nachfolgenden Verdünnen mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 241). Durch Oxydation von 4,4'-Dichlor-indigo mit Chromsäure und konz. Salpetersäure in Eisessig (KALLE & Co., D. R. P. 254468; *C.* 1913 I, 357; *Frdl.* 11, 305). — Gelbes Krystallpulver. F: 254° (K. & Co.). — Einw. von Brom in Eisessig; K. & Co.; vgl. GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* 47, 2368.

5-Chlor-isatin $C_8H_5O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form (*S.* 450). B. Aus 5-Chlor-2-nitro-dl-mandelsäurenitril durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und Behandlung des salzsauren Lösung des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid (HELLER, *B.* 43, 2895). Durch Erwärmen von Oximinoessigsäure-[4-chlor-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 90—105° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (GEIGY A.-G., D. R. P.



320647; C. 1920 IV, 223; *Frdl.* 13, 450). — Gibt beim Chlorieren in wäßr. Suspension in Gegenwart von etwas Kaliumjodid 1.5-Dichlor-isatin (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 255772; C. 1913 I, 478, *Frdl.* 11, 280).

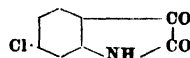
5-Chlor-isatin-anil-(2) $C_{14}H_9ON_2Cl = C_6H_5Cl < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. B. Aus 5-Chlor-isatinchlorid (*Hptw. Bd. XXI, S. 302*) und Anilin (KALLE & Co., D. R. P. 232369; C. 1911 I, 940; *Frdl.* 10, 548). — Gibt mit β -Hydrindon in heißem Pyridin einen blauen Küpenfarbstoff.

5-Chlor-isatin-[4-chlor-anil]-(2) $C_{14}H_8ON_2Cl_2 = C_6H_5Cl < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_6H_4Cl$ bzw. desmotrope Form. B. Aus 4,4'-Dichlor-hydrocyanarboodiphenylimid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 306) durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 277396; C. 1914 II, 675; *Frdl.* 12, 258). — Schwarze Nadeln (aus Chlorbenzol), dunkelvioletten Nadeln (aus Xylol). F: 218—220° (B. & Co.), 205—206° (ETTINGER, FRIEDLAENDER, B. 45, 2078). — Liefert beim Erhitzen mit 6'-Oxy-[benzo-1'.2':3.4-carbazol] in Acetanhydrid einen blauen Küpenfarbstoff (KALLE & Co., D. R. P. 269123; C. 1914 I, 510; *Frdl.* 11, 308).

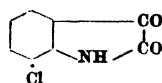
1-Methyl-5-chlor-isatin-[4-chlor-anil]-(2) $C_{15}H_{10}ON_2Cl_2 = C_6H_5Cl < \begin{smallmatrix} CO \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_6H_4Cl$. B. Durch Behandeln von 5-Chlor-isatin-[4-chlor-anil]-(2) mit Dimethylsulfat und Natriumäthylat-Lösung (ETTINGER, FRIEDLAENDER, B. 45, 2078). — Bräunlichrote Nadeln (aus Ligroin). F: 165—166°. — Gibt mit Schwefelammonium in warmem verdünntem Alkohol 1.1'-Dimethyl-5.5'-dichlor-indigo.

1.5-Dichlor-isatin $C_8H_5O_2NCl_2 = C_6H_5Cl < \begin{smallmatrix} CO \\ NCl \end{smallmatrix} > CO$. B. Beim Chlorieren von in Wasser suspendiertem Isatin oder 5-Chlor-isatin bei Gegenwart von etwas Kaliumjodid bei 15° (BAYER & Co., D. R. P. 255772; C. 1913 I, 478; *Frdl.* 11, 280). Durch Zufügen von Natriumhypochlorit zu einer Suspension von Isatin in kalter 10%iger Salzsäure (B. & Co.). — Rote Prismen (aus Eisessig). F: 155°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Auflösen in $NaHSO_3$ -Lösung und nachfolgenden Ansäuern 5-Chlor-isatin, beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von etwas Jod 5.7-Dichlor-isatin (B. & Co., D. R. P. 255772, 255774; C. 1913 I, 478; *Frdl.* 11, 280, 282).

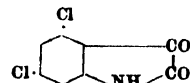
6-Chlor-isatin $C_8H_5O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. B. Neben 4-Chlor-isatin beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[3-chlor-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und nachfolgenden Verdünnen mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 241).



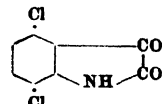
7-Chlor-isatin $C_8H_5O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. B. Beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[2-chlor-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 80—85° und nachfolgenden Verdünnen mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 241; WAHL, FÉRICÉAN, A. ch. [10] 9 [1928], 284). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 248° (W., F.).



4.6-Dichlor-isatin $C_8H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. B. Durch Erwärmen von Oximinoessigsäure-[3.5-dichlor-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 90—105° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 241). — Citrongelb. F: 250°.



4.7-Dichlor-isatin $C_8H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. B. Durch Oxydation von 3.6-Dichlor-2-nitro- β -oxy-hydrozimtaldehyd oder [3.6-Dichlor-2-nitro- α -oxy-benzyl]-aceton mit Permanganat in heißer sodaalkalischer Lösung (Höchstes Farbw., D. R. P. 281052; C. 1915 I, 73; *Frdl.* 12, 253). Aus Oximinoessigsäure-[2.5-dichlor-anilid] durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 95—105° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (GEIGY A.-G., D. R. P. 320647; C. 1920 IV, 223; *Frdl.* 13, 450). Durch Oxydation von 4.7.4'.7'-Tetrachlor-indigo mit Chromsäure in Eisessig (GRANDMOUGIN, SEYDER, B. 47, 2368). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 252° (Gr., S.), 246° (H. F.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (Gr., S.); schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser (H. F.). — Löslich in kalten Alkalien mit braunvioletter, beim Erhitzen in Hellgelb übergehender Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange (Gr., S.).



4.7-Dichlor-isatin-oxim-(3) $C_8H_4O_2N_2Cl_2 = C_6H_5Cl_2 < \begin{smallmatrix} C:(N \cdot OH) \\ NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Form. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 245° (Zers.) (GRANDMOUGIN, SEYDER, B. 47, 2369).

4.7-Dichlor-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{14}H_9ON_3Cl_2 = C_6H_4Cl_2 \cdot \begin{array}{c} C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ NH \end{array} \cdot CO$
 bzw. desmotrope Form. Krystalle (aus Eisessig). F: 265° (G., S., B. 47, 2369).

5.6-Dichlor-isatin $C_6H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. B. Bei der Oxydation von [4.5-Dichlor-2-nitro- α -oxybenzyl]-aceton mit Permanganat in heißer sodaalkalischer Lösung (Höcherster Farbw., D. R. P. 281052; C. 1915 I, 73; *Frdl.* 12, 253). Neben (nicht näher beschriebenen) 4.5-Dichlor-isatin beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[3.4-dichlor-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 95—100° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 241). — Ziegelrotes Krystallpulver. F: 273—275°; leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in heißem Wasser (H. F.).

5.7-Dichlor-isatin $C_6H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form (S. 452). B. Aus 1.5-Dichlor-isatin (S. 358) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von etwas Jod (BAYER & Co., D. R. P. 255774; C. 1913 I, 478; *Frdl.* 11, 282). Durch Oxydation von 5.7.5'.7'-Tetrachlor-indigo mit Chromsäure in Eisessig (GRANDMOUGIN, SEYDER, B. 47, 2366). — Orangefarbene Nadeln (durch Sublimation). F: 222—223° (G., S.). — Überführung in einen roten Küpenfarbstoff: B. & Co., D. R. P. 258258; C. 1913 I, 1483; *Frdl.* 11, 302. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe, in Alkalilauge mit violetter Farbe, die beim Erhitzen verschwindet (G., S.).

5.7-Dichlor-isatin-oxim-(3) $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl_2 \cdot \begin{array}{c} C(:N \cdot OH) \\ NH \end{array} \cdot CO$ bzw. desmotrope Form. B. Aus 5.7-Dichlor-isatin, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in siedendem Alkohol (GRANDMOUGIN, SEYDER, B. 47, 2366). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 255°, ohne zu schmelzen. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit granatroter Farbe.

5.7-Dichlor-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{14}H_9ON_3Cl_2 = C_6H_4Cl_2 \cdot \begin{array}{c} C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ NH \end{array} \cdot CO$ bzw. desmotrope Form. B. Aus 5.7-Dichlor-isatin und Phenylhydrazin-hydrochlorid in siedendem Alkohol (GRANDMOUGIN, SEYDER, B. 47, 2366). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 296—297°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

4.5.6.7-Tetrachlor-isatin $C_6HO_2NCl_4 = C_6Cl_4 \cdot \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} \cdot CO$ bzw. desmotrope Form. B. Durch Oxydation von 4.5.6.7.4'.5'.6'.7'-Oktachlor-indigo mit Chromsäure in Eisessig (GRANDMOUGIN, SEYDER, B. 47, 2369). — Ockergelbe Krystalle (aus Essigester). F: 294—295°. Sublimiert beim Erhitzen.

4.5.6.7-Tetrachlor-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{14}H_7ON_3Cl_4 = C_6Cl_4 \cdot \begin{array}{c} C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ NH \end{array} \cdot CO$ bzw. desmotrope Form. Krystalle (aus Eisessig). F: 293° (GRANDMOUGIN, SEYDER, B. 47, 2370). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangefarbener Farbe.

4-Brom-isatin $C_6H_4O_2NBr$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. B. s. im Artikel 6-Brom-isatin, S. 360. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 258—259° (unkorr.) (ETTINGER, FRIEDLAENDER, B. 45, 2081). Die Lösungen in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure sind orange. — Gibt bei Einw. von Phosphorpentachlorid in heißem Xylol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Schwefelwasserstoff 4.4'-Dibrom-indigo. — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung.

5-Brom-isatin $C_6H_3O_2NBr$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form (S. 453). B. Aus Oximinoessigsäure-[4-brom-anilid] beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 95—110° und nachfolgendem Behandeln mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 240). Aus Isatin und 2 Atomen Brom in heißem Eisessig (BORSCHKE, JACOBS, B. 47, 360). Über Bildung aus dem Dihydrochlorid der Verbindung $C_{16}H_{14}O_5N_4Br_2$ (Ergw. Bd. X, S. 94) vgl. HELLER, B. 43, 2896, 2898. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Acetanhydrid O.N.O'.N'-Tetraacetyl-5.5'-dibrom-isatyd (Syst. No. 3637) (KOHN, KLEIN, M. 33, 935). Liefert beim Chlorieren in kalter wäßriger Suspension bei Gegenwart von Kaliumjodid 1-Chlor-5-brom-isatin (BAYER & Co., D. R. P. 255773; C. 1913 I, 574; *Frdl.* 11, 281). Gibt mit Malonsäure in Eisessig auf dem Wasserbad 6-Brom-2-oxy-cinchoninsäure (Bo., J., B. 47, 360). Liefert mit Methylmagnesiumjodid 5-Brom-3-methyl-dioxindol (KOHN, OSTERSETZER, M. 32, 915). Gibt mit Oxindol in salzsäure-

haltigem Eisessig 5-Brom-isindigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **156**, 1384; *Bl.* [4] **15**, 332). Kondensiert sich in sodaalkalischer Lösung mit Indoxyl (BAEYER, *B.* **14**, 1745) oder mit Indoxylsäure (W., BAG., *Bl.* [4] **9**, 56) zu [Indol-(2)]-[5-brom-indol-(3)]-indigo.

5-Brom-isatin-phenylhydrazon-(2) $C_{14}H_{10}ON_3Br = C_6H_5Br < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$.
Vgl. 5-Brom-2-benzolazo-indoxyl, Syst. No. 3448.

1-Methyl-5-brom-isatin $C_9H_6O_2NBr = C_6H_5Br < \begin{smallmatrix} CO \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Durch Bromierung von N-Methyl-isatin in Wasser (KOH, OSTERSETZER, *M.* **34**, 791) oder in siedendem Eisessig (BORSCH, JACOBS, *B.* **47**, 362). Aus 5-Brom-isatin und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (K., O., *M.* **34**, 790; B., J.). Durch Kochen von 1-Methyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit 10%iger Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgendes Ansäuern (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 100). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 172–173° (B., J.), 170° (M.), ca. 164° (K., O.). Die Lösungen in siedendem Wasser und in organischen Lösungsmitteln sind orange (M.). — Löst sich in Kalilauge (M., *A. ch.* [9] **11**, 124) und in siedendem Barytwasser (K., O., *M.* **34**, 1744) unter Bildung von Salzen der N-Methyl-5-brom-isatinsäure. Gibt mit Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol 1-Methyl-3,3-dichlor-5-brom-oxindol (K., O., *M.* **37**, 32). Liefert mit Acetophenon in siedender wäbrig-alkoholischer Kalilauge eine Verbindung $C_{28}H_{20}O_3NBr$ (rotes Krystallpulver aus Eisessig; *F.*: 253–254°) (B., J.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange und gibt die Indophenin-Reaktion (M.).

1-Methyl-5-brom-isatin-oxim-(3) $C_9H_7O_2N_2Br = C_6H_5Br < \begin{smallmatrix} C(:N \cdot OH) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Aus 1-Methyl-5-brom-isatin, Hydroxylaminhydrochlorid und verd. Kalilauge (KOH, OSTERSETZER, *M.* **34**, 1745). — Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich bei ca. 205°, erweicht bei ca. 215°, schmilzt unscharf bei ca. 228°. — Kaliumsalz. Löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Kalilauge.

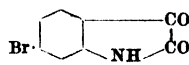
1-Methyl-5-brom-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{16}H_{11}ON_3Br = C_6H_5Br < \begin{smallmatrix} C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Aus 1-Methyl-5-brom-isatin und Phenylhydrazin in siedendem verdünntem Alkohol (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 101). — Orangegelbe Krystalle (aus Essigsäure). *F.*: 164°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit granatroter, allmählich in Gelb übergehender Farbe.

1-Äthyl-5-brom-isatin $C_{10}H_8O_2NBr = C_6H_5Br < \begin{smallmatrix} CO \\ N(C_2H_5) \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Durch Kochen von 1-Äthyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Kalilauge unter Luftzutritt nach nachfolgendes Ansäuern (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 103). — Rote Krystalle. *F.*: 144°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol und Eisessig. — Gibt mit Kalilauge das Kaliumsalz der N-Äthyl-5-brom-isatinsäure (M., *A. ch.* [9] **11**, 125). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Gibt die Indophenin-Reaktion.

1-Äthyl-5-brom-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{16}H_{14}ON_3Br = C_6H_5Br < \begin{smallmatrix} C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ N(C_2H_5) \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Aus N-Äthyl-5-brom-isatin und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (MARTINET, *A. ch.* [9] **11**, 104). — Gelbe Nadeln. *F.*: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, fast unlöslich in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine unbeständige rote Färbung.

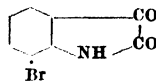
1-Chlor-5-brom-isatin $C_8H_5O_2NClBr = C_6H_5Br < \begin{smallmatrix} CO \\ NCl \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf in Wasser suspendiertes 5-Brom-isatin in Gegenwart von Kaliumjodid (BAYER & Co., D.R.P. 255773; *C.* **1913 I**, 574; *Frdl.* **11**, 281). — Rote Prismen (aus Eisessig). *F.*: 145°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig. — Gibt beim Auflösen in $NaHSO_4$ -Lösung und nachfolgendes Ansäuern 5-Brom-isatin, beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Jod 7-Chlor-5-brom-isatin (B. & Co., D.R.P. 255773, 255775; *C.* **1913 I**, 574, 575; *Frdl.* **11**, 281, 282).

6-Brom-isatin $C_8H_6O_2NBr$, s. nebenstehende Formel, bzw. des-
motrope Form. *B.* Neben geringeren Mengen 4-Brom-isatin durch Überführung von 3,3'-Dibrom-thiocarbanilid (*Hptw. Bd. XII, S. 635*) nach SANDMEYER in N,N'-Bis-[3-brom-phenyl]-cyanformamidin und in Thiooxalsäureamid-N,N'-[bis-(3-brom-phenyl)-amidin], Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Spaltung des erhaltenen Gemisches von 4- und 6-Brom-isatin-[3-brom-anil]-(2) mit heißer verdünnter Schwefelsäure; man reinigt durch Auflösen in verd. Natronlauge und Ausfällen mit Säure und trennt durch Auskochen mit Alkohol, worin 6-Brom-isatin schwerer löslich ist (ETTINGER, FRIEDLAENDER, *B.* **45**, 2081). — Orangerote Tafeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 263–264° (Zers.). Die Lösungen

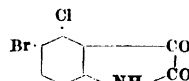


in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure sind orange. — Liefert bei Einw. von Phosphor-pentachlorid in heißem Xylol und nachfolgender Behandlung mit Schwefelwasserstoff 6.6'-Di-brom-indigo. Liefert mit N-Acetyl-6-brom-indoxyl bei Gegenwart von konz. Salzsäure in Eisessig 6.6'-Dibrom-indirubin (Syst. No. 3599).

7-Brom-isatin $C_8H_5O_2NBr$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. *B.* In sehr geringer Menge beim Eintragen von Oxalsäurebis-[2-brom-phenylimid-chlorid] in auf 100° erhitztes Schwefelsäuremonohydrat (FRIEDLAENDER, BRUCKNER, DEUTSCH, A. 388, 38). — Rotgelbe Nadeln (aus Essigester oder Benzol). *F.*: 192°. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphor-pentachlorid in Benzol und nachfolgenden Behandeln mit Schwefelwasserstoff 7.7'-Dibrom-indigo. — Löst sich in Natronlauge mit violetter, in Hellgelb übergehender Farbe. Gibt die Indophenin-Reaktion.



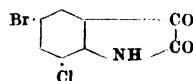
4-Chlor-5-brom-isatin $C_8H_4O_2NClBr$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Oxydation von 4.4'-Dichlor-5.5'-dibrom-indigo mit Chromsäure in Eisessig (GRANDMOUGIN, SEYDER, B. 47, 2367). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 273—274°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Eisessig, schwer in Äther. — Gibt bei der Destillation mit Kalilauge 3-Chlor-4-brom-anilin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Bildet violette Alkalisalze, die sich in Lösung sofort unter Hellgelbfärbung zersetzen.



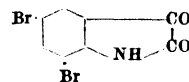
4-Chlor-5-brom-isatin-oxim-(3) $C_8H_4O_2N_2ClBr = C_6H_3ClBr \begin{smallmatrix} C(:N \cdot OH) \\ \backslash \\ NH \end{smallmatrix} CO$. *B.* Aus 4-Chlor-5-brom-isatin, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in siedendem Alkohol (G., S., B. 47, 2368). — Gelb. *F.*: 253—254° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit granatrotter Farbe.

4-Chlor-5-brom-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{14}H_9ON_3ClBr = C_6H_2ClBr \begin{smallmatrix} C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ \backslash \\ NH \end{smallmatrix} CO$. *B.* Aus 4-Chlor-5-brom-isatin und Phenylhydrazinhydrochlorid in siedendem Alkohol (G., S., B. 47, 2368). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 278°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

7-Chlor-5-brom-isatin $C_8H_4O_2NClBr$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 1-Chlor-5-brom-isatin (S. 360) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und etwas Jod (BAYER & Co., D.R.P. 255775; C. 1913 I, 575; *Frdl.* 11, 282). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 231°.



5.7-Dibrom-isatin $C_8H_3O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form (S. 455). *B.* Aus Isatin und 4 Atomen Brom in Schwefelsäure (D: 1,71) bei 40° (KALLE & Co., D.R.P. 245042; C. 1912 I, 1163; *Frdl.* 10, 355). — Gibt mit Malonsäure in Eisessig auf dem Wasserbad 6.8-Dibrom-2-oxy-cinchoninsäure (BORSCHKE, JACOBS, B. 47, 360). Liefert mit 2.3-Diamino-anthrachinon in Nitrobenzol bei 180° einen gelben Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D.R.P. 251956; C. 1912 II, 1592; *Frdl.* 11, 643). Gibt mit Chinaldin in siedendem Amylalkohol 5.7-Dibrom-3-chinaldyl-dioxindol (Syst. No. 3635) (KOH, KLEIN, M. 33, 938). Einw. von 5.7-Dibrom-isatin in $NaHSO_3$ -Lösung auf Indoxyl in essigsaurer Lösung: Höchster Farbw., D.R.P. 254365; C. 1913 I, 133; *Frdl.* 11, 301. Gibt mit Oxindol bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig 5.7-Dibrom-isoindigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, C. r. 156, 1384; *Bl.* [4] 15, 332).



5.7-Dibrom-isatin-anil-(2) $C_{14}H_8ON_2Br_2 = C_6H_2Br_2 \begin{smallmatrix} CO \\ \backslash \\ NH \end{smallmatrix} C:N \cdot C_6H_5^1$ bzw. desmotrope Form. Gibt in siedendem Acetanhydrid mit 4-Benzolazo-naphthol-(1) einen grünblauen Küpenfarbstoff (KALLE & Co., D.R.P. 245281; C. 1912 I, 1410; *Frdl.* 10, 531), mit 3'-Oxy-[benzo-1',2':1,2-carbazol] einen schwarzen Küpenfarbstoff (K. & Co., D.R.P. 241997; C. 1912 I, 304; *Frdl.* 10, 529).

5.7-Dibrom-isatin-[α-naphthylimid]-(2) $C_{18}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_2Br_2 \begin{smallmatrix} CO \\ \backslash \\ NH \end{smallmatrix} C:N \cdot C_{10}H_7$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus O-Äthyl-5.7-dibrom-isatin (*Hptw. Bd. XXI, S. 534*) und α-Naphthylamin in kaltem Benzol (Höchster Farbw., D.R.P. 242614; C. 1912 I, 386; *Frdl.* 10, 355). — Braunviolette Krystalle. *F.*: 223°.

¹⁾ Diese Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von HELLER (B. 55, 2688) beschrieben.

5.7-Dibrom-isatin-[β -naphthylimid]-(2) $C_{18}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_2Br_2 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C:N \cdot C_{10}H_7$, bzw. desmotrope Form. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Höchstes Farbw., D.R.P. 242614; *C.* 1912 I, 386; *Frdl.* 10, 355). — Schwarzblaue Krystalle. *F.*: 226°.

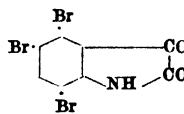
5.7-Dibrom-isatin-[4-amino-anil]-(3) $C_{14}H_8ON_2Br_2 = C_6H_2Br_2 \begin{smallmatrix} C(:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} CO$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus je 1 Mol 5.7-Dibrom-isatin und p-Phenylendiamin in siedendem verdünntem Alkohol (BINZ, HUETER, *B.* 48, 1040). — Rotviolette Krystalle (aus Alkohol oder Pyridin). Schmilzt oberhalb 300°.

5.7-Dibrom-isatin-oxim-(3) $C_8H_4O_2N_2Br_2 = C_6H_2Br_2 \begin{smallmatrix} C(:N \cdot OH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} CO$ bzw. desmotrope Form (*S.* 456). Zersetzt sich bei 272°, ohne zu schmelzen (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* 47, 2373). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit granatroter Farbe.

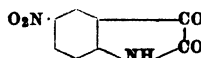
5.7-Dibrom-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{14}H_8ON_2Br_2 = C_6H_2Br_2 \begin{smallmatrix} C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} CO$ bzw. desmotrope Formen (*S.* 456). Gelbe Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 297—298° (GRANDMOUGIN, SEYDER, *B.* 47, 2373). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

1-Methyl-5.7-dibrom-isatin $C_9H_6O_2NBr_2 = C_6H_2Br_2 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} CO$. *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatin und Dimethylsulfat in methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (KOH, OSTERSETZER, *M.* 34, 791). — Ziegelrotes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). *F.*: ca. 171°.

4.5.7-Tribrom-isatin $C_8H_3O_2NBr_3$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 4.5.7.4'.5'.7'-Hexabrom-indigo durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (GRANDMOUGIN, *B.* 43, 940). — Orangefarbene Krystalle (aus Nitrobenzol). *F.*: 257—258°. Löslich in siedendem Alkohol und Aceton. — Gibt mit verd. Alkalilauge in der Kälte violette Alkalisalze, die beim Erwärmen der Lösungen in hellgelbe, krystallinische Salze der 3.5.6-Tribrom-isatinsäure $H_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot CO \cdot CO_2H$ übergehen. Liefert bei der Destillation mit Kalilauge 2.4.5-Tribrom-anilin.



5-Nitro-isatin $C_8H_5O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form (*S.* 456). *B.* Aus Isatin und Salpetersäure (D: 1,5) in konz. Schwefelsäure (Höchstes Farbw., D.R.P. 221529; *C.* 1910 I, 1856; *Frdl.* 10, 520)¹⁾. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 253—255° (H. F.). — Kondensiert sich mit Oxindol bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig zu 5-Nitro-isoindigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, *C. r.* 156, 1384; *Bl.* [4] 15, 333). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit 6-Amino-3-oxo-thionaphthen oder 8-[5-Acetamino-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure und nachfolgende Reduktion und Bromierung (H. F., D.R.P. 221529, 221530; *C.* 1910 I, 1856; *Frdl.* 10, 520, 521; vgl. *Schulz*, *Tab.* [7. Aufl.], No. 1341).



2. 1.3-Dioxo-isoindolin, Phthalsäureimid, Phthalimid $C_8H_5O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} NH$ (*S.* 458). *B.* Beim Kochen von Phthalsäurediäthylester mit Harnstoff oder Thioharnstoff in Natriumäthylat-Lösung (ROEDER, *B.* 46, 2564). Beim Erhitzen von Phthalsäure-mononitril auf 180—190° oder in Gegenwart von Thionylchlorid auf 60° (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* 33, 517 Anm. 2). Zur Bildung aus Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen mit Harnstoff vgl. HERZOG, *Z. ang. Ch.* 32, 301; TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* 32, 116. — Bei 20—25° lösen sich in 100 g Wasser 0,06 g, in 100 g Pyridin ca. 14 g (DEHN, *Am. Soc.* 39, 1401). Dichte und Viscosität von Lösungen in Pyridin bei 25°: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* 97, 1939. Absorptionsspektrum von Lösungen in Alkohol: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 43; PRATT, *Philippine J. Sci.* 8, 405; *C.* 1914 II, 473; in Natriumäthylat-Lösung und in Schwefelsäure: PR. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* 35, 1343. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 11, 114; *A. ch.* [8] 25, 354. — Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 480° Benzonitril (H. MEYER, HOFMANN, *M.* 38, 349). Bei Einw. von Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr entsteht Hexahydro-phthalimid (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* 51, 774). Reduziert man Phthalimid mit Zinkstaub

¹⁾ Das auf diese Weise erhaltene Präparat soll nach RUPE, STÖCKLIN (*Helv.* 7 [1924], 566; R., KIRSTEN, *Helv.* 9 [1926], 580) als 6-Nitro-isatin zu betrachten sein und bei 244° schmelzen; vgl. jedoch auch CALVERY, NOLLER, ADAMS, *Am. Soc.* 47 [1925], 3058.

und kalter Natronlauge, so erhält man 3-Oxy-1-oxo-isoindolin; beim Behandeln mit Zinkstaub und siedender Natronlauge und Kochen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung bilden sich Phthalid und wenig Dihydrodiphtalyl (REISSERT, *B.* 46, 1488; KALLE & Co., D.R.P. 267596; *C.* 1914 I, 199; *Frdl.* 11, 196; vgl. RUGGLI, R. E. MEYER, *Helv.* 5 [1922], 31). Phthalimid liefert beim Kochen mit Phosphorpentasulfid in Xylol Dithiophthalimid (PRATT, BRILL, *C.* 1915 I, 834). Bei Einw. von Benzalhydrazin bei 130—140° entsteht N,N'-Phthalyl-hydrazin (Syst. No. 3591) (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] 82, 244). Beim Erhitzen mit Äthylenoxyd im Rohr auf 170° erhält man N-[β -Oxy-äthyl]-phthalimid (GABRIEL, OHLE, *B.* 50, 820). — $\text{AgC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N} + 2\text{NH}_3$ (BRUNI, LEVI, *G.* 46 II, 243). — $\text{TiC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser (FREUDENBERG, UTHEMANN, *B.* 52, 1513).

Funktionelle Derivate des Phthalimids.

a) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit acyclischen sowie isocyclischen Monoxy-Verbindungen.

N-Methyl-phthalimid $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3$ (*S.* 461). *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit N-Methyl-harnstoff (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* 32, 116). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure Methylamin und Phthalsäure (H. MEYER, STEINER, *M.* 35, 160).

N-Äthyl-phthalimid $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (*S.* 461). *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit N-Äthyl-harnstoff (T., B., *Am. Soc.* 32, 116).

N-[β -Asido-äthyl]-phthalimid $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_2$. *B.* Aus N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid beim Kochen mit Natriumazid in verd. Alkohol (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* 99, 1279). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F.* 58°.

N-[β -Chlor-propyl]-phthalimid $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit salzsaurem β -Chlor-propylamin auf etwa 210° (GABRIEL, OHLE, *B.* 50, 811). Beim Behandeln von N-[β -Oxy-propyl]-phthalimid mit Phosphorpentachlorid (G., O.). — Nadeln (aus Alkohol). *F.* 100—102°.

N-[γ -Chlor-propyl]-phthalimid $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (*S.* 462). *B.* Beim Erhitzen von Phthalimid-kalium mit Trimethylenchlorobromid auf 138° (MYLLUS, *B.* 49, 1091). — Krystalle (aus Alkohol). *F.* 67—68°.

N-[β , γ -Dichlor-propyl]-phthalimid $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (*S.* 462). *B.* Aus N-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-phthalimid beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, OHLE, *B.* 50, 821).

N-[β -Brom-propyl]-phthalimid $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{NBr} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ (*S.* 462). *B.* Aus N-[β -Oxy-propyl]-phthalimid beim Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, OHLE, *B.* 50, 809). Zur Bildung nach SERTZ (*B.* 24, 2627) aus N-Allyl-phthalimid durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure vgl. JOHNSON, JONES, *Am.* 45, 350. — Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). *F.* 110° (JOH., JON.), 110—111° (G., O.). Schwer löslich in siedendem Wasser und in Petroläther, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (JOH., JON.). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumacetat N-Propenyl-phthalimid (G., O.); dieselbe Verbindung erhält man beim Erwärmen mit Natriumphenolat oder Natriummalonester in Alkohol (JOH., JON.). Beim Erhitzen mit Kaliumbenzoat entsteht N-[β -Benzoyloxy-propyl]-phthalimid (G., O.).

N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{NBr} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ (*S.* 462). Einw. von Aluminiumchlorid in Benzol: v. BRAUN, *B.* 43, 2843.

N-[β -Chlor-isopropyl]-phthalimid $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. *B.* Aus N-[β -Oxy-isopropyl]-phthalimid beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, OHLE, *B.* 50, 812). — Blättchen (aus Ligroin). *F.* 56—58°.

N-[β -Brom-isopropyl]-phthalimid $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. *B.* Aus N-[β -Oxy-isopropyl]-phthalimid beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad (GABRIEL, OHLE, *B.* 50, 812). — Tafeln (aus Petroläther). *F.* 59—60°.

N-Vinyl-phthalimid $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalyl-di-allylchlorid auf 190—200° unter 200 mm Druck (BACHSTEZ, *B.* 46, 3087). Entsteht in sehr geringer Menge aus N-[β -Oxy-äthyl]-phthalimid beim Erwärmen mit Phosphorperoxyd (B.). — Tafeln. *F.* 86°. Leicht löslich in heißem Wasser und in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei Einw. von Brom in Benzol N-[α , β -Dibrom-äthyl]-phthalimid (*S.* 371).

N-Propenyl-phthalimid $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus N-[β -Brom-propyl]-phthalimid beim Erwärmen mit Natriummalonester oder Natriumphenolat in Alkohol (JOHNSON, JONES, *Am.* 45, 351, 353) oder beim Erhitzen mit Kaliumacetat (GABRIEL,

OHLE, *B.* 50, 810). Bei Behandlung von α -Phthalimido-buttersäure mit Phosphorpentachlorid (HILDESHEIMER, *B.* 43, 2797) und Destillation des erhaltenen α -Phthalimido-buttersäurechlorids im Vakuum (GABRIEL, *B.* 44, 1912). — Gelbe Blättchen und Tafeln (aus Alkohol). F: 151° (JOH., JON.; G., O.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, mäßig löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther, Äther und Wasser (JOH., JON.). JOHNSON und JONES erhielten in geringer Menge eine farblose, aus Alkohol + Benzol in Tafeln krystallisierende Modifikation, die bei 150—151° schmilzt und sich in Alkohol sehr leicht, in Benzol mäßig und in Äther schwer löst. — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung N-Propenyl-phthalamidsäure (Ergw. Bd. IX, S. 364) (JOH., JON.).

N-Isopropenyl-phthalimid $C_{11}H_{10}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus α -Phthalimido-isobuttersäure beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad, Entfernen des Phosphoroxychlorids im Vakuum bei 100° und Erhitzen des entstandenen Chlorids auf ca. 200° (GABRIEL, *B.* 44, 3085). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Benzol N-[α,β -Dibrom-isopropyl]-phthalimid (S. 371). Wird beim Kochen mit verd. Säuren zersetzt.

N-Bromisopropenyl-phthalimid (?) vom Schmelzpunkt 150—151° $C_{11}H_8O_2NBr = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3):CHBr(?)$ oder $C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)Br:CH_2(?)$. *B.* Neben N-Bromisopropenyl-phthalimid (?) vom Schmelzpunkt 90—91° aus N-[α,β -Dibrom-isopropyl]-phthalimid (S. 371) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (GABRIEL, *B.* 44, 3086). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°.

N-Bromisopropenyl-phthalimid (?) vom Schmelzpunkt 90—91° $C_{11}H_8O_2NBr = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)Br:CH_2(?)$ oder $C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3):CHBr(?)$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Petroläther). F: 90—91° (GABRIEL, *B.* 44, 3086).

N-Dibromisopropenyl-phthalimid (?) $C_{11}H_6O_2NBr_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_3H_3Br_2$. *B.* Aus α -Phthalimido-isobuttersäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid oder Phosphor-pentabromid und Erwärmen des Reaktionsgemisches mit Brom (GABRIEL, *B.* 44, 3087). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°.

N-Tribromisopropenyl-phthalimid (?) $C_{11}H_4O_2NBr_3 = C_6H_4O_2N \cdot C_3H_2Br_3$. *B.* Aus α -Phthalimido-isobuttersäure beim Erwärmen mit überschüssigem Brom und rotem Phosphor auf ca. 80° (GABRIEL, *B.* 44, 3088). — Nadeln (aus Ligroin). F: 106—107°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Phthalsäure. Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhält man N-[α -Carboxy-äthyliden]-phthalamidsäure (?) (Ergw. Bd. IX, S. 364).

N-Allyl-phthalimid $C_{11}H_{10}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2:CH:CH_3$ (S. 464). Prismen (aus Schwefelkohlenstoff), Krystalle (aus Alkohol). F: 71° (JOHNSON, JONES, *Am.* 45, 349). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Petroläther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge sowie beim Kochen mit Natrium-äthylat-Lösung N-Allyl-phthalamidsäure (Ergw. Bd. IX, S. 364) (JOH., JON., *Am.* 45, 355).

N-Cyclopropyl-phthalimid $C_{11}H_{10}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix}$. *B.* Aus Cyclopropyl-amin beim Erhitzen mit Phthalsäure (GABRIEL, *B.* 44, 1913). — Tafeln (aus Alkohol). F: 135—136°.

N-[x.x.x-Tribrom-cyclopropyl]-phthalimid $C_{11}H_6O_2NBr_3 = C_6H_4O_2N \cdot C_3H_2Br_3$. *B.* Aus N-Cyclopropyl-phthalimid beim Erwärmen mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* 44, 3090). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°.

β -Phthalimido- α (oder β)-butylen $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C(C_2H_5):CH_2$ oder $C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2$. *B.* Aus Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäurechlorid durch Erhitzen (FREYTAG, *B.* 48, 656). — Krystalle. F: 90°. Kp_{16} : 215°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Benzol α,β (oder β,γ)-Dibrom- β -phthalimido-butan (S. 371).

x-Brom-x-phthalimido- α (oder β)-butylen $C_{15}H_{10}O_2NBr = C_6H_4O_2N \cdot C_4H_7Br$. *B.* Aus α,β (oder β,γ)-Dibrom- β -phthalimido-butan beim Erhitzen im Vakuum auf 100° (FREYTAG, *B.* 48, 657). — Stäbchen (aus Petroläther). F: 92—93°.

γ -Phthalimido- β -amylen $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CH_2$. *B.* Aus Phthalimido-diäthyl-essigsäurechlorid durch Erhitzen im Vakuum (FREYTAG, *B.* 48, 656). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Essigsäure). F: 83°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Wasser. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Einw. von Brom in Chloroform: Fb. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Phthalimid und Diäthylketon.

N-[α -Camphyl]-phthalimid $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 - CH \\ \diagdown C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$.

B. Beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit α -Camphylamin (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* 32, 115). — Krystalle (aus Benzol). F: 54°.

N-Phenyl-phthalimid, Phthalanil $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_5$ (*S.* 464). *B.* Zur Bildung aus Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen mit Anilin vgl. REISSERT, HOLLE, *B.* 44, 3033. Beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Phenylharnstoff oder Phenylthioharnstoff (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* 32, 116). Aus N-Phenyl-N'-N'-phthalylhydrazin bei längerem Erhitzen auf ca. 346° (CHATTAWAY, CUMMING, WILSDON, *Soc.* 99, 1950). Aus 3-Phenylimino-phthalid bei längerem Aufbewahren, beim Schütteln mit konz. Kaliumcarbonat-Lösung sowie beim Kochen mit Pyridin oder Chinolin (PUMMERER, DORFMÜLLER, *B.* 45, 292). — F: 210° (CH., CU., W.). Dichte und Viscosität einer 3,6°/igen Lösung in Pyridin: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* 97, 1939. Absorptionsspektrum in Alkohol und in Schwefelsäure: PRATT, *Philippine J. Sci.* 8, 413; *C.* 1914 II, 473. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentasulfid in Xylol bei Gegenwart von Anilin Thiophthalanil (R., H.).

N-[2,4-Dichlor-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_7O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2O_2N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 2,4-Dichlor-anilin auf 180° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* 109, 96, 97). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 155°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

N-[4-Brom-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_9O_2NBr = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4Br$ (*S.* 465). *B.* Aus N-[4-Brom-anilino]-phthalimid beim Erhitzen (CHATTAWAY, CUMMING, WILSDON, *Soc.* 99, 1951). — F: 204°.

N-[4-Chlor-2-brom-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_7O_2NClBr = C_6H_3ClBrO_2N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Chlor-2-brom-anilin auf 180° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* 109, 96). — Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 140°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig.

N-[2-Chlor-4-brom-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_7O_2NClBr = C_6H_3ClBrO_2N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 2-Chlor-4-brom-anilin auf 180° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* 109, 96). — Prismen (aus Eisessig). F: 165°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

N-[2,4-Dibrom-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_5O_2NBr_2 = C_6H_3Br_2O_2N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 2,4-Dibrom-anilin auf 180° (CHATTAWAY, CLEMO, *Soc.* 109, 97). — Prismen (aus Eisessig). F: 153,5°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig.

N-[4-Jod-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_9O_2NI = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4I$ (*S.* 465). Prismen (aus Eisessig). F: 235° (CHATTAWAY, CONSTABLE, *Soc.* 105, 127). Sehr schwer löslich in Alkohol.

N-[2-Nitro-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_7O_4N_2 = C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4NO_2$ (*S.* 465). *B.* Zur Bildung aus N-[2-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure durch Erhitzen vgl. R. MEYER, LÜDERS, *A.* 415, 36, 48.

N-[4-Nitro-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_9O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4NO_2$ (*S.* 466). *B.* Aus N-[4-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure beim Erhitzen auf 220° (R. MEYER, LÜDERS, *A.* 415, 49).

2-Phenyl-3-imino-phthalimidin, Monoimid des Phthalanils $C_{14}H_{11}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NH}) \end{smallmatrix} \text{N} \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Thiophthalanil mit Harnstoff auf 140–150° (REISSERT, HOLLE, *B.* 44, 3037). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 170°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Äther, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser. Löslich in Natronlauge und in Säuren. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform das Perbromid des 2-[x-Brom-phenyl]-3-bromimino-phthalimidins (*S.* 366).

2-Phenyl-3-methylimino-phthalimidin, Monomethylimid des Phthalanils $C_{15}H_{13}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{N} \cdot \text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{N} \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-3-imino-phthalimidin beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Natronlauge (REISSERT, HOLLE, *B.* 44, 3038). — Gelbbraune Blättchen (aus Ligroin). F: 145°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

2-Phenyl-3-phenylimino-phthalimidin, Monoanil des Phthalanils, Phthal-dianil $C_{20}H_{14}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{N} \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \text{N} \cdot C_6H_5$ (*Hptw. Bd. IX, S.* 808). *B.* Aus Thiophthalanil beim Kochen mit überschüssigem Anilin (REISSERT, HOLLE, *B.* 44, 3037). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150,5°.

2-Phenyl-3-benzylimino-phthalimidin, Monobenzylimid des Phthalanils $C_{21}H_{16}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \text{N} \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-3-imino-phthalimidin beim Kochen mit Benzylchlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (REISSERT, HOLLE, *B.* 44, 3038). — Hellgelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 120°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

2-[x-Brom-phenyl]-3-bromimino-phthalimidin $C_{14}H_8ON_2Br_2 =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NBr}) \end{array} \text{N} \cdot C_6H_4Br$. B. Das Perbromid (s. u.) entsteht aus 2-Phenyl-3-imino-phthalimidin beim Behandeln mit Brom in Chloroform; die freie Verbindung erhält man beim Erhitzen des Perbromids auf 180° (REISSERT, HOLLE, B. 44, 3040). — Blättchen (aus Eisessig). F: 242°. Löslich in Chloroform und Äther. — Spaltet bei Einw. von Wasser Bromwasserstoff ab. — $C_{14}H_8ON_2Br_2 + 2Br$. Bräunliche Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in Alkohol und Methanol, löslich in Eisessig, fast unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Äther und Chloroform. Spaltet sehr leicht Brom ab; verliert im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff.

2-Phenyl-3-oximino-phthalimidin, Monoxim des Phthalanils $C_{14}H_{10}O_2N_2 =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \end{array} \text{N} \cdot C_6H_5$. B. Aus Thiophthalanil beim Behandeln mit Hydroxylaminsulfat und Soda in heißem Alkohol (REISSERT, HOLLE, B. 44, 3039). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 246° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, löslich in Benzol, Chloroform, Äther und Methanol, schwer löslich in Ligroin und Wasser. Absorptionsspektrum in Alkohol und in Schwefelsäure: PRATT, BRILL, *Philippine J. Sci.* 9, 113; C. 1915 I, 834.

Monoximacetat des Phthalanils $C_{16}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \end{array} \text{N} \cdot C_6H_5$. B.

Aus dem Monoxim des Phthalanils beim Behandeln mit überschüssigem Acetanhydrid (PRATT, BRILL, *Philippine J. Sci.* 9, 112; C. 1915 I, 834). — Nadeln (aus Methanol). F: 174° (korr.). Absorptionsspektrum: PR., BR.

N-o-Tolyl-phthalimid $C_8H_9O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (S. 466). B. Zur Bildung aus Phthalylchlorid durch Behandeln mit o-Toluidin vgl. KUHARA, KOMATSU, C. 1911 I, 1509. Aus N-o-Tolyl-phthalisoid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 253) beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit Alkalien (Ku., Ko.). Beim Erhitzen von N-o-Toluidino-phthalimid auf ca. 360° (CHATTAWAY, CUMMING, WILSDON, Soc. 99, 1952). — Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther entsteht 2-o-Tolyl-3-oxo-3-methyl-phthalimidin neben einem violetten Produkt (Ku., Ko.).

N-p-Tolyl-phthalimid $C_8H_9O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (S. 466). B. Neben N-p-Tolyl-phthalisoid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 253) aus Phthalsäuredichlorid und p-Toluidin in Äther bei -10° (KUHARA, KOMATSU, C. 1911 I, 1510). Aus N-p-Toluidino-phthalimid beim Erhitzen auf ca. 360° (CHATTAWAY, CUMMING, WILSDON, Soc. 99, 1951). — F: 204° (CH., Cu., W.).

N-Bensyl-phthalimid $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (S. 467). B. Aus Phthalsäureanhydrid beim Erhitzen mit Benzylharnstoff (TINGLE, BRENTON, Am. Soc. 32, 116) oder beim Erhitzen mit α -Amino-phenyleisigsäure auf 300° (McKENZIE, BARROW, Soc. 103, 1332). Aus α -Phthalimido-phenyleisigsäure beim Erhitzen auf 320—350° (McK., BA.). — *Darst.* Man erhitzt 2 Mol Phthalimid mit 4 Mol Benzylchlorid in Gegenwart von 1,2 Mol wasserfreiem Kaliumcarbonat am Rückflußkühler auf 190°, entfernt das überschüssige Benzylchlorid durch Destillation mit Wasserdampf und kühlt rasch unter heftigem Schütteln; Ausbeute 72—79% der Theorie (Organic Syntheses 12 [New York 1932], S. 10; vgl. ING, MANSKE, Soc. 1926, 2349). — Gelbe Prismen (aus Alkohol), Kristalle (aus Eisessig). F: 116° (korr.) (Org. Synth.).

N-[2-Nitro-bensyl]-phthalimid $C_{16}H_{10}O_4N_3 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (S. 467). Liefert bei kurzer Reduktion mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure in heißem Eisessig

2.3(CO)-Benzoylen-3.4-dihydro-chinazolin $C_8H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} = \text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ (Syst. No. 3573) (GABRIEL, B. 45, 717). Bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure in Eisessig auf dem Wasserbad erhält man 2.3(CH₃)-Benzyliden-3.4-dihydro-chinazolin $C_8H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} = \text{C} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ (Syst. No. 3488).

N-[2.6-Dinitro-bensyl]-phthalimid $C_{16}H_8O_6N_4 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. B. Durch Erhitzen von Phthalimid-kalium mit 2.6-Dinitro-benzylbromid auf 130—135° (REICH, OGANESSIAN, Bl. [4] 21, 119). — Blättchen (aus Alkohol). F: 178°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170—180° 2.6-Dinitro-benzylamin.

N-[β -Chlor- α -phenyl-äthyl]-phthalimid $C_{16}H_{13}O_2NCl = C_6H_4O_2N \cdot CH(CH_2Cl) \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit dem Hydrochlorid des β -Chlor- α -phenyl-äthylamins (GABRIEL, COLMAN, B. 47, 1873). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°.

N- β -Phenäthyl-phthalimid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von β -Phenäthylamin mit Phthalsäureanhydrid auf 140—150° (JOHNSON, GUEST,

Am. 43, 319). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133°. — Liefert bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte N-[2,4-Dinitro- β -phenäthyl]-phthalimid und andere Produkte.

N-[2,4-Dinitro- β -phenäthyl]-phthalimid $C_{16}H_{11}O_5N_3 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. B. Aus N- β -Phenäthyl-phthalimid bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte (JOHNSON, GUMST, *Am.* 43, 319). — Tafeln (aus Eisessig). F: 215°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in siedendem Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140—150° 2,4-Dinitro- β -phenäthylamin (J., G., *Am.* 43, 322).

N-[2,3-Dimethyl-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. Aus vic.-o-Xylidin beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid oder, neben anderen Produkten, beim Behandeln mit Phthalylchlorid (KUHARA, KOMATSU, *C.* 1911 I, 1510). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther.

2-[2,3-Dimethyl-phenyl]-3-[2,3-dimethyl-phenylimino]-phthalimidin $C_{24}H_{23}ON_2 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}[\text{N} \cdot C_6H_3(CH_3)_2] \end{array} \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. Aus Phthalsäure-di-vic.-o-xylidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 479) bei Einw. von Phosphorpentachlorid (KUHARA, KOMATSU, *C.* 1911 I, 1510). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 123—124°.

N-[2,4-Dimethyl-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von asymm.-m-Xylidin mit Phthalsäureanhydrid (BODINUS, *Ch. Z.* 40, 326; KUHARA, KOMATSU, *C.* 1911 I, 1510) oder Phthalylchlorid (Kv., Ko.). Aus N-[2,4-Dimethyl-phenyl]-phthalisoimid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 253) bei Einw. von Mineralsäuren oder Alkalien (Kv., Ko.). Aus Phthalsäure-di-asymm.-m-xylidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 485) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (Kv., Ko.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154° (Kv., Ko.), 159,5° (B.). Schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff (Kv., Ko.).

2-[2,4-Dimethyl-phenyl]-3-[2,4-dimethyl-phenylimino]-phthalimidin $C_{24}H_{23}ON_2 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}[\text{N} \cdot C_6H_3(CH_3)_2] \end{array} \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. Aus Phthalsäure-di-asymm.-m-xylidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 485) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (KUHARA, KOMATSU, *C.* 1911 I, 1510). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 149—150°. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform.

N-[2,5-Dimethyl-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. Aus Phthalsäureanhydrid und p-Xylidin (KUHARA, KOMATSU, *C.* 1911 I, 1510). Neben anderen Produkten bei Einw. von p-Xylidin auf Phthalylchlorid in Äther in der Kälte (Kv., Ko.). Aus N-[2,5-Dimethyl-phenyl]-phthalisoimid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 253) bei Einw. von Säuren oder Alkalien (Kv., Ko.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

2-[2,5-Dimethyl-phenyl]-3-[2,5-dimethyl-phenylimino]-phthalimidin $C_{24}H_{23}ON_2 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}[\text{N} \cdot C_6H_3(CH_3)_2] \end{array} \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. Aus Phthalsäure-di-p-xylidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 489) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (KUHARA, KOMATSU, *C.* 1911 I, 1510). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 133—134°. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform.

N-[2,4,5-Trimethyl-phenyl]-phthalimid $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_3$ (S. 468). B. Neben anderen Produkten bei Einw. von Phthalylchlorid auf Pseudocumidin (KUHARA, KOMATSU, *C.* 1911 I, 1510).

2-[2,4,5-Trimethyl-phenyl]-3-[2,4,5-trimethyl-phenylimino]-phthalimidin $C_{26}H_{25}ON_2 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}[\text{N} \cdot C_6H_3(CH_3)_3] \end{array} \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)_3$. B. Aus Phthalsäure-dipseudocumidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 500) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (KUHARA, KOMATSU, *C.* 1911 I, 1510). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 136—137°. Löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform.

2-Phthalimidomethyl-hydrinden $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot HC \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{array} \cdot C_6H_4$. B. Beim Erhitzen von 2-Brommethyl-hydrinden mit Phthalimid-kalium auf 180—200° (KENNER, *Soc.* 106, 2696). — Prismen (aus Eisessig). F: 174°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180—200° 2-Aminomethyl-hydrinden.

N- β -Naphthyl-phthalimid $C_{18}H_{11}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_{10}H_7$ (S. 469). Liefert beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure bei etwa 20° 2-Phthalimido-naphthalin-sulfonsäure-(x)-chlorid (S. 384) (Höchstes Farbw., D.R.P. 292357; *C.* 1916 II, 81; *Frdl.* 13, 290).

N-[1-Methyl-naphthyl-(2)]-phthalimid $C_{19}H_{13}O_2N = C_8H_4O_2N \cdot C_{10}H_9 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-naphthylamin-(2) beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 190° (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* **33**, 515). Aus N-[1-Methyl-naphthyl-(2)]-phthalamidsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 545) beim Erhitzen auf 180 – 190° (SCH., N.). — F: 200 – 201° . — Liefert bei kurzem Kochen mit 20% iger alkoholischer Kalilauge N-[1-Methyl-naphthyl-(2)]-phthalamidsäure, bei längerem Kochen Phthalsäure und 1-Methyl-naphthylamin-(2).

N-[4-Methyl-naphthyl-(1)]-phthalimid $C_{19}H_{13}O_2N = C_8H_4O_2N \cdot C_{10}H_9 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-naphthylamin-(1) mit Phthalsäureanhydrid auf 150° (LESSER, *A.* **402**, 21). — Nadeln (aus Eisessig). F: 233 – 234° . Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

N-[2-Methyl-naphthyl-(1)]-phthalimid $C_{19}H_{13}O_2N = C_8H_4O_2N \cdot C_{10}H_9 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-naphthylamin-(1) beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid (LESSER, *A.* **402**, 39). — Nadeln (aus Alkohol). F: 233 – 234° .

N-[4-Chlor-2-methyl-naphthyl-(1)]-phthalimid $C_{19}H_{11}O_2NCl = C_8H_4O_2N \cdot C_{10}H_7Cl \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2-methyl-naphthylamin-(1) beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf etwa 200° (LESSER, *A.* **402**, 36). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171° .

N-Triphenylmethyl-phthalimid $C_{27}H_{19}O_2N = C_8H_4O_2N \cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylmethylchlorid mit Phthalimid-kalium auf 200° (v. MEYER, P. FISCHER, *J. pr.* [2] **82**, 523). — Tafeln (aus Alkohol). F: 172° .

b) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit acyclischen sowie isocyclischen Polyoxy-Verbindungen.

N-[β -Oxy-äthyl]-phthalimid, β -Phthalimido-äthylalkohol $C_{10}H_{13}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (*S.* 469). *B.* Aus Äthylenoxyd und Phthalimid beim Erhitzen im Rohr auf 170° (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 820). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in geringer Menge N-Vinyl-phthalimid (BACHSTEZ, *B.* **46**, 3089).

N-[β -Phenoxy-äthyl]-phthalimid, [β -Phthalimido-äthyl]-phenyl-äther $C_{16}H_{13}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$ (*S.* 469). *B.* Aus N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid beim Kochen mit Natriumphenolat in Alkohol (BACHSTEZ, *B.* **46**, 3088).

N-[β -Mercapto-äthyl]-phthalimid, β -Phthalimido-äthylmercaptan $C_{10}H_{13}O_2NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ (*S.* 470). *B.* Entsteht in geringer Menge neben der Verbindung $C_8H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \cdot NH \cdot CH_2 \\ \diagdown CO \cdot S \cdot CH_2 \end{array}$ (Syst. No. 4298) aus Äthylxanthogensäure- $[\beta$ -phthalimido-äthylester] beim Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* **45**, 1646). — Aus N-[β -Mercapto-äthyl]-phthalamidsäure (Ergw. Bd. IX, S. 364) beim Schmelzen (G., C., *B.* **45**, 1650). — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure auf dem Wasserbad „Bis-[β -phthalimido-äthyl]-disulfoxyd“ (*S.* 383) (G., C., *B.* **44**, 3633). Beim Eindampfen mit Natronlauge erhält man N-[β -Mercapto-äthyl]-phthalamidsäure (G., C., *B.* **45**, 1650).

Methyl-[β -phthalimido-äthyl]-sulfid $C_{11}H_{11}O_2NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid und der Natriumverbindung des Methylmercaptans (SCHNEIDER, *A.* **386**, 337). Aus β -Phthalimido-äthylmercaptan durch Kochen mit Methyljodid in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat (GABRIEL, COLMAN, *B.* **44**, 3632). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 89° (SCH.), 90° (G., C.). — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit siedenden Alkalien und mit Säuren Methyl-[β -amino-äthyl]-sulfid (SCH.).

Äthyl-[β -phthalimido-äthyl]-sulfid $C_{13}H_{13}O_2NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid und der Natriumverbindung des Äthylmercaptans (SCHNEIDER, *A.* **386**, 339). — Krystalle (aus Alkohol). F: 39° .

[β -Phthalimido-äthyl]-phenyl-sulfid $C_{15}H_{13}O_2NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenylmercaptan mit N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid in alkoh. Kalilauge (GABRIEL, COLMAN, *B.* **44**, 3632). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59 – 60° . — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure [β -Amino-äthyl]-phenyl-sulfid.

[β -Phthalimido-äthyl]-phenyl-sulfon $C_{16}H_{13}O_4NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid beim Erhitzen mit Benzolsulfinsäure in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat im Rohr auf 100° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **44**, 3631). — Nadeln und Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 185 – $185,5^\circ$.

Thiocarbamidsäure-S-[β -phthalimido-äthylester] $C_{11}H_{10}O_3N_2S = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus N-[β -Rhodan-äthyl]-phthalimid bei Einw. von kalter Schwefelsäure (GABRIEL, COLMAN, *B.* 45, 1651). — Nadeln (aus Eisessig). F: 149—149,5°. — Liefert beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) auf dem Wasserbad die Verbindung $C_8H_4 \begin{matrix} CO \cdot NH \cdot CH_2 \\ \diagdown \\ CO \cdot S \cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 4298).

N-[β -Rhodan-äthyl]-phthalimid, β -Phthalimido-äthylrhodanid $C_{11}H_8O_3N_2S = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$ (*S.* 471). F: 112,5—113,5° (GABRIEL, COLMAN, *B.* 45, 1651). — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure die Verbindung $C_8H_4 \begin{matrix} CO \cdot NH \cdot CH_2 \\ \diagdown \\ CO \cdot S \cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 4298). Beim Behandeln mit Schwefelsäure in der Kälte entsteht Thiocarbamidsäure-S-[β -phthalimido-äthylester] (*s. o.*).

Äthylxanthogensäure-[β -phthalimido-äthylester] $C_{13}H_{15}O_3NS_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid beim Erwärmen mit äthylxanthogensaurem Kalium in Alkohol auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* 45, 1646). — Nadeln. F: 80°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) auf dem Wasserbad die Verbindung $C_8H_4 \begin{matrix} CO \cdot NH \cdot CH_2 \\ \diagdown \\ CO \cdot S \cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) und in geringer Menge N-[β -Mercapto-äthyl]-phthalimid.

Bis-[β -phthalimido-äthyl]-disulfoxyd $C_{20}H_{16}O_6N_2S_2 = [C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO]_2$. Die unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist auf Grund der im Ergw. Bd. VI, S. 148 Anm. erwähnten Arbeiten als β -Phthalimido-äthan- α -thiosulfonsäure-[β -phthalimido-äthylester] $C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_8H_4O_2$ (*S.* 383) zu formulieren.

N-[β -Oxy-propyl]-phthalimid, β -Phthalimido-isopropylalkohol $C_{11}H_{11}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (*S.* 471). *B.* Beim Erhitzen von Phthalimid-kalium mit 1-Chlor-propanol-(2) im Rohr auf 170° (GABRIEL, OHLE, *B.* 50, 807). Beim Erhitzen von Phthalimid mit Propylenoxyd im Rohr auf 170° (G., O., *B.* 50, 820). — Tafeln (aus Alkohol). F: 90—91° (G., O., *B.* 50, 820).

N-[β -Acetoxy-propyl]-phthalimid, [β -Phthalimido-isopropyl]-acetat $C_{13}H_{13}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus dem nach HENRY dargestellten Chlorpropylacetat (Ergw. Bd. II, S. 58) beim Erhitzen mit Phthalimid-kalium auf 170—180° (GABRIEL, OHLE, *B.* 50, 808). — Krystalle (aus Ligroin). F: 99—100°. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure β -Oxy-propylamin.

N-[β -Benzoyloxy-propyl]-phthalimid, [β -Phthalimido-isopropyl]-benzoat $C_{18}H_{15}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-propanol-(2) mit Kaliumbenzoat im Rohr auf ca. 170°, Lösen des Reaktionsprodukts in rauchender Bromwasserstoffsäure und Erhitzen des erhaltenen [β -Brom-isopropyl]-benzoats mit Phthalimid-kalium auf 170° (GABRIEL, OHLE, *B.* 50, 809). Aus N-[β -Brom-propyl]-phthalimid beim Erhitzen mit Kaliumbenzoat (G., O.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115—116°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 140—160° β -Chlor-propylamin. Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure und Eisessig sowie bei aufeinanderfolgender Behandlung mit siedender alkoholischer Kalilauge und siedender 20%iger Salzsäure erhält man β -Oxy-propylamin.

N-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_3NCl = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Epichlorhydrin und Phthalimid bei 140—150° (GABRIEL, OHLE, *B.* 50, 820). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 95—96,5°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad α -Chlor- α -phthalimido-aceton. Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure erhält man 3-Chlor-1-amino-propanol-(2). Bei Einw. von Natriumjodid in siedendem Alkohol entsteht N-[γ -Jod- β -oxy-propyl]-phthalimid. Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad erhält man N-[β , γ -Dichlor-propyl]-phthalimid. Bei der Umsetzung mit Phthalimid-kalium bei 210° bildet sich β , β' -Diphthalimido-isopropylalkohol.

N-[γ -Brom- β -oxy-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_3NBr = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von N-[β , γ -Dioxy-propyl]-phthalimid mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° (GABRIEL, OHLE, *B.* 50, 825). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114° bis 114,5°. — Liefert beim Erhitzen mit Phthalimid-kalium auf 210° β , β' -Diphthalimido-isopropylalkohol.

N-[γ -Jod- β -oxy-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_3NI = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2I$. *B.* Aus N-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-phthalimid beim Behandeln mit Natriumjodid in siedendem Alkohol (GABRIEL, OHLE, *B.* 50, 821). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124°.

N - [β -Mercapto-propyl]-phthalimid, β -Phthalimido-isopropylmercaptan $C_{11}H_{11}O_2NS = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CH_3$ (S. 472). *B.* Beim Erhitzen von β -Amino-isopropylmercaptan mit Phthalsäureanhydrid auf 150—180° (MYLIUS, B. 49, 1096).

Methyl - [β -phthalimido-isopropyl]-sulfid $C_{11}H_{13}O_2NS = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[β -Mercapto-propyl]-phthalimid beim Kochen mit Methyljodid in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat (MYLIUS, B. 49, 1099). — Krystalle (aus Petroläther). F: 57—58°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Essigester und Alkohol. — Liefert beim Erwärmen erst mit Natronlauge, dann mit rauchender Salzsäure Methyl- $[\beta$ -amino-isopropyl]-sulfid.

Thiokohlensäure-O-äthylester-S- $[\beta$ -phthalimido-isopropylester] $C_{14}H_{15}O_4NS = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[β -Mercapto-propyl]-phthalimid beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat (MYLIUS, B. 49, 1096). — Tafeln (aus Alkohol). F: 111,5—112,5°. Leicht löslich in Essigester und Aceton, löslich in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) die Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 4298).

N - [β -Oxy-isopropyl]-phthalimid, β -Phthalimido-propylalkohol $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von salzsäurem β -Oxy-isopropylamin mit Natriumäthylat-Lösung, Filtrieren und Zufügen von Phthalsäureanhydrid zum Filtrat (GABRIEL, OHLE, B. 50, 812). — Blättchen (aus Essigester). F: 99—101°.

Methyl- $[\gamma$ -phthalimido-propyl]-sulfid $C_{13}H_{13}O_2NS = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N- $[\gamma$ -Brom-propyl]-phthalimid mit der Natriumverbindung des Methylmercaptans in Alkohol, zuletzt auf dem Wasserbad (SCHNEIDER, A. 375, 243). — Prismen (aus Alkohol). F: 59—60°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure Methyl- $[\gamma$ -amino-propyl]-sulfid.

$[\gamma$ -Phthalimido-propyl]-phenyl-sulfon $C_{17}H_{15}O_4NS = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol mit N- $[\gamma$ -Jod-propyl]-phthalimid (GABRIEL, COLMAN, B. 44, 3631). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 126°.

Äthylxanthogensäure - $[\gamma$ -phthalimido-propylester] $C_{14}H_{15}O_3NS_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von N- $[\gamma$ -Chlor-propyl]-phthalimid mit äthylxanthogensaurem Kalium in Alkohol (MYLIUS, B. 49, 1092). — Gelbes Öl. — Liefert bei Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure bei 70—80° die Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}_2$ (Syst. No. 4298) und eine Verbindung $C_{22}H_{20}O_3N_2S_2$ (s. bei der letztgenannten Verbindung).

Bis- $[\gamma$ -phthalimido-propyl]-disulfid $C_{22}H_{20}O_4N_2S_2 = [C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S]_2$ (S. 473). F: 96—97° (MYLIUS, B. 49, 1094).

N - [2-Methoxy-phenyl]-phthalimid $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Anisidin und Phthalsäureanhydrid bei 120—130° im Kohlendioxyd-Strom (PIUTTI, G. 40 I, 555). — Prismen. F: 155—156°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

N - [3-Oxy-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus dem sauren Phthalat des m-Amino-phenols (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 129) beim Erhitzen auf 149° oder beim Kochen mit Wasser (MEDINGER, J. pr. [2] 86, 355, 356). — F: 220°. Fast unlöslich in heißem Wasser.

N - [4-Oxy-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_9O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (S. 473). *B.* Aus dem sauren Phthalat des 4-Amino-phenols (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 144) bei längerem Kochen mit Wasser (MEDINGER, J. pr. [2] 86, 356). Neben 2-Oxy-3,3-bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin (S. 474) beim Erwärmen von Phenolphthalein mit überschüssigem Hydroxylaminhydrochlorid in alkal. Lösung (ORNDORFF, MURRAY, Am. Soc. 39, 680).

N - [2-Oxy-benzyl]-phthalimid $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (vgl. S. 475). *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und 2-Oxy-benzylamin bei 170° (GABRIEL, B. 45, 724). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176°. — Liefert beim Kochen mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol N-[2-Oxy-benzyl]-phthalimidin.

N - [β - γ -Dioxy-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Glycid und Phthalimid bei 120—130° (GABRIEL, OHLE, B. 50, 824). — Blättchen (aus Chloroform). F: 111,5—112,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol. —

Liefert bei Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 100° N-[γ -Brom- β -oxy-propyl]-phthalimid, bei 170° β - γ -Dibrom-propylamin.

c) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit acyclischen sowie isocyclischen Oxo- und Oxy-oxo-Verbindungen.

N-Methylmercaptomethyl-phthalimid, Methyl-phthalimidomethyl-sulfid, Phthalimido-dimethylsulfid $C_{10}H_9O_2NS = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Brom-methyl-phthalimid beim Behandeln mit der Natriumverbindung des Methylmercaptans in Alkohol (SCHNEIDER, *A.* 386, 348). — Krystalle. *F*: 114°. Löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Äther. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Methyl-phthalimidomethyl-sulfon. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150—160° erhält man Methylen-bis-methylsulfid, Phthalsäure, Methylmercaptan und Formaldehyd. Die drei letztgenannten Verbindungen bilden sich auch bei Einw. von Säuren oder Alkalien in der Wärme.

Methyl-phthalimidomethyl-sulfon, Phthalimido-dimethylsulfon $C_{10}H_9O_4NS = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-phthalimidomethyl-sulfid durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer wäßriger Lösung (SCHNEIDER, *A.* 386, 350). — Nadeln (aus Wasser). *F*: 203°. — Bei der Verseifung wurden Ammoniak, Formaldehyd und Phthalsäure erhalten.

N-[α , β -Dibrom-äthyl]-phthalimid $C_{10}H_8O_2NBr_2 = C_6H_4O_2N \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus N-Vinyl-phthalimid bei Einw. von Brom in Benzol (BACHSTEZ, *B.* 46, 3088). — Nadeln (aus Ligroin). *F*: 123—124°.

N-[α , β -Dibrom-propyl]-phthalimid $C_{11}H_9O_2NBr_2 = C_6H_4O_2N \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Propenyl-phthalimid bei Einw. von Brom in Chloroform (GABRIEL, *B.* 44, 1913). — Krystalle (aus Ligroin). *F*: 105—106°. — Liefert beim Kochen mit Wasser und Destillieren nach Zusatz von Natriumacetat Phthalimid und Acetol.

N-[α , γ -Dibrom-propyl]-phthalimid $C_{11}H_9O_2NBr_2 = C_6H_4O_2N \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. Zur Konstitution vgl. GABRIEL, *B.* 44, 1906, 1914. — *B.* Aus α -Phthalimido-buttersäure beim Erhitzen mit Brom und Phosphor auf dem Wasserbad (HILDESHEIMER, *B.* 43, 2801). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 147°. — Liefert beim Kochen mit Wasser und folgenden Destillieren nach Zusatz von Natriumacetat Acetol.

N-[α , β -Dibrom-isopropyl]-phthalimid $C_{11}H_9O_2NBr_2 = C_6H_4O_2N \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Isopropenyl-phthalimid bei Einw. von Brom in Benzol (GABRIEL, *B.* 44, 3085). — Nadeln (aus Ligroin). *F*: 86—89°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zwei N-Bromisopropenyl-phthalimide(?) (*F*: 150—151° und 90—91°) (*S.* 364).

α , β (oder β , γ)-Dibrom- β -phthalimido-butan $C_{13}H_{13}O_2NBr_2 = C_6H_4O_2N \cdot CBr(CH_2CH_2) \cdot CH_2Br$ oder $C_6H_4O_2N \cdot CBr(CH_2) \cdot CHBr \cdot CH_2$. *B.* Aus β -Phthalimido- α (oder β)-butylen bei Einw. von Brom in Benzol (FREYTAG, *B.* 43, 657). — Blättchen (aus Ligroin). *F*: 77—78°. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 100° x-Brom-x-phthalimido- α (oder β)-butylen (*S.* 364) und eine oberhalb 130° schmelzende Verbindung.

α , α' -Dibrom- α -phthalimido-aceton $C_{11}H_7O_3NBr_2 = C_6H_4O_2N \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 5 g Phthalimidoaceton beim Behandeln mit 3 cm³ Brom in Benzol, zuletzt auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* 44, 1908). Aus α' -Brom- α -phthalimido-aceton bei der Bromierung (G.). — Nadeln (aus Benzol). *F*: 126—127°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Phthalimid und Brommethylglyoxal (isoliert als Phenylhydrazon). Bei Einw. von Alkalien entsteht Blausäure.

α , α' , α' -Tribrom- α -phthalimido-aceton $C_{11}H_5O_3NBr_3 = C_6H_4O_2N \cdot CHBr \cdot CO \cdot CHBr_2$. *B.* Aus 2 g Phthalimido-aceton beim Erwärmen mit 3 cm³ Brom in Benzol auf 50—60° (GABRIEL, *B.* 44, 1910). — Stäbchen (aus Benzol). *F*: 146—147°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Phthalimid und Dibrommethylglyoxal (isoliert als Phenylhydrazon). Bei Einw. von Alkalien entsteht Blausäure.

α , α' , α' , α' -Tetrabrom- α -phthalimido-aceton $C_{11}H_3O_3NBr_4 = C_6H_4O_2N \cdot CHBr \cdot CO \cdot CBr_3$. *B.* Aus Phthalimidoaceton beim Erwärmen mit überschüssigem Brom auf 80° (GABRIEL, *B.* 44, 1911). Aus α , α' , α' -Tribrom- α -phthalimido-aceton beim Erwärmen mit Brom (G.). — Blättchen (aus Benzol). *F*: 153—154°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Phthalimid und Bromoform. Bei Einw. von Alkalien entsteht Blausäure.

N-Acetylphthalimid, Phthalimidoaceton $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (*S.* 477). Liefert bei der Bromierung je nach den Reaktionsbedingungen α' -Brom- α -phthal-

imido-aceton, α,α' -Dibrom- α -phthalimido-aceton, α,α',α' -Tribrom- α -phthalimido-aceton oder $\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom- α -phthalimido-aceton (GABRIEL, B. 44, 1906).

α' -Chlor- α -phthalimido-aceton $C_{11}H_8O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. B. Aus N-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-phthalimid bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (GABRIEL, OHLE, B. 50, 822). — Nadeln. F: 139,5°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Methylglyoxal.

α' -Brom- α -phthalimido-aceton $C_{11}H_8O_3NBr = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Br$. B. Aus Phthalimidoaceton bei gelindem Erwärmen mit Brom in Chloroform oder beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid auf 100° (GABRIEL, B. 44, 1906). — Nadeln (aus Benzol). F: 147° bis 148°. — Liefert beim Kochen mit Wasser Phthalimid und Methylglyoxal. Beim Erhitzen mit Natriumacetat auf 170°, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man α' -Phthalimido- α -oxy-aceton. Bei der Umsetzung mit Phthalimid-kalium bei 170° bildet sich α,α' -Diphthalimido-aceton.

Methyl-[α -phthalimido- α -äthyl]-keton $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus [α -Phthalimido-propionyl]-malonsäurediäthylester beim Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 70° (GABRIEL, B. 46, 1346). — Blättchen (aus Alkohol). F: 85—86°.

Methyl-[α -phthalimido-isopropyl]-keton $C_{13}H_{13}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von phthalsäurem Silber mit dem Hydrojodid des Methyl-[α -amino-isopropyl]-ketons in Wasser, Eindampfen des Filtrats und Erhitzen des Rückstandes auf 170° (GABRIEL, B. 44, 64). — Nadeln (aus Essigester). F: 105—106° (G., B. 44, 64). — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 100° 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4) (S. 412) (G., B. 46, 1341).

Äthyl-[α -phthalimido-isopropyl]-keton $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit salzsäurem 2-Amino-2-methyl-pentan-3-ol (GABRIEL, B. 46, 1344; 47, 2922). — Tafeln (aus Petroläther). F: 70°. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 100° 3.5.5-Trimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4) (S. 413) (G., B. 47, 2923).

N-[ω,ω,ω -Trimethyl-acetonyl]-phthalimid, Phthalimidomethyl-tert.-butylketon, ω -Phthalimido-pinakolin $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. B. Beim Erwärmen von ω -Brom-pinakolin mit Phthalimid-kalium in verd. Alkohol (WIDMAN, WAHLBERG, B. 44, 2070). — Prismen (aus Methanol). F: 102°. Sehr leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit warmer Kalilauge N-[ω,ω,ω -Trimethyl-acetonyl]-phthalimidsäure (Ergw. Bd. IX, S. 364).

N-[3-Formyl-phenyl]-phthalimid, 3-Phthalimido-benzaldehyd $C_{15}H_9O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. B. Man macht eine saure, 3-Amino-benzaldehyd enthaltende Lösung alkalisch und erhitzt den so erhaltenen „Anhydro-m-amino-benzaldehyd“ (Höchster Farbw., D. R. P. 62950; *Frdl.* 3, 62) mit Phthalsäureanhydrid auf 150° (GELMO, J. pr. [2] 88, 813). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 177° (korr.). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit Soda-Lösung und verd. Natronlauge auf dem Wasserbad N-[3-Formyl-phenyl]-phthalimidsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 359). Beim Erhitzen mit starken Alkalien entstehen Phthalsäure und 3-Amino-benzaldehyd.

3-Phthalimido-benzaldoxim $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. B. Beim Erwärmen von 3-Phthalimido-benzaldehyd mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (GELMO, J. pr. [2] 88, 816). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 212° (korr.; Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform, löslich in heißem Methanol, Alkohol, Eisessig und Aceton. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkalien.

3-Phthalimido-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{21}H_{15}O_3N_3 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus 3-Phthalimido-benzaldehyd beim Behandeln mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (GELMO, J. pr. [2] 88, 815). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Essigsäure). Zersetzt sich bei ca. 224°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer in heißem Methanol, Alkohol, Benzol und Chloroform, löslich in heißem Eisessig, Aceton und Pyridin. — Wird beim Erhitzen mit starken Säuren oder Alkalien zersetzt.

N-[4-Formyl-phenyl]-phthalimid, 4-Phthalimido-benzaldehyd $C_{15}H_9O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. B. Beim Erhitzen von polymerem 4-Amino-benzaldehyd mit Phthalsäureanhydrid auf 160° (GELMO, J. pr. [2] 88, 821). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 202° (korr.). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, sehr schwer löslich in Methanol, Aceton und Chloroform, schwer in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit Soda-Lösung auf dem Wasserbad N-[4-Formyl-phenyl]-phthalimidsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 362).

4-Phthalimido-benzaldoxim $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 4-Phthalimido-benzaldehyd beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol (GELMO, *J. pr.* [2] 88, 823). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 227° (korr.; Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform, löslich in heißem Methanol, Alkohol, Eisessig und Pyridin, sehr leicht löslich in Aceton. — Wird beim Erwärmen mit starker Alkalilauge zersetzt.

4-Phthalimido-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{21}H_{15}O_3N_3 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Phthalimido-benzaldehyd beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Essigsäure (GELMO, *J. pr.* [2] 88, 822). — Citronengelbe Nadeln. *F.*: 235—236° (unsharp). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in heißem Methanol, Alkohol, Benzol und Chloroform, löslich in heißem Eisessig und Pyridin. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien.

β -Phthalimido-propiophenon $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (*S.* 479). *B.* Beim Erhitzen von Phthalimid-kalium mit β -Chlor-propiophenon oder β -Jod-propiophenon auf 130—140° (HALE, BRITTON, *Am. Soc.* 41, 846). — Leicht löslich in Aceton, Chloroform, und Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser.

N-p-Tolacetyl-phthalimid, ω -Phthalimido-4-methyl-acetophenon $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (*S.* 479). *B.* Beim Erwärmen von Phthalylglycylchlorid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (RÜDENBURG, *B.* 46, 3555).

α -Phthalimido-butyrophenon $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von α -Phthalimido-buttersäure mit Phosphorpentachlorid und Erwärmen des entstandenen Chlorids mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (HILDESHEIMER, *B.* 43, 2798). — Tafeln (aus Ligroin). *F.*: 118°.

α -Phthalimido-isobutyrophenon $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von α -Phthalimido-isobuttersäurechlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (GABRIEL, *B.* 44, 60). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 122—123,5°. — Liefert bei aufeinanderfolgendem Erwärmen mit 10%iger Kalilauge und 10%iger Salzsäure α -Amino-isobutyrophenon.

N-[2.4-Dimethyl-5-chloracetyl-phenyl]-phthalimid, ω -Chlor-5-phthalimido-2.4-dimethyl-acetophenon $C_{18}H_{14}O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-phthalimid beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BODINUS, *Ch. Z.* 40, 326). — *F.*: 193°. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung ein bei 200° schmelzendes Nitroderivat, das bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure in 7.7'-Diphtalimido-4.6.4'.6'-tetramethyl-indigo (Syst. No. 3774) übergeht. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht eine Säure vom Schmelzpunkt 238—239°.

ω -Phthalimido- ω -methyl- ω -äthyl-acetophenon $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäurechlorid beim Kochen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FREYTAG, *B.* 48, 654). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 79—80°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig ω -Amino- ω -methyl- ω -äthyl-acetophenon.

ϵ -Phthalimido-4-methyl-caprophenon $C_{21}H_{21}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von ϵ -Phthalimido-n-capronsäure-chlorid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* 46, 3161). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 134°. — Liefert bei aufeinanderfolgendem Kochen mit Kalilauge und mit Salzsäure ϵ -Amino-4-methyl-caprophenon.

ϵ -Phthalimido-3.4-dimethyl-caprophenon $C_{23}H_{23}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus ϵ -Phthalimido-n-capronsäure-chlorid und o-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* 46, 3163). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 92°.

ϵ -Phthalimido-2.5-dimethyl-caprophenon $C_{23}H_{23}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus ϵ -Phthalimido-n-capronsäure-chlorid und p-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* 46, 3164). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 82°.

ϵ -Phthalimido-2.4-dimethyl-caprophenon $C_{23}H_{23}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus ϵ -Phthalimido-n-capronsäure-chlorid und m-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* 46, 3164). — Krystalle. *F.*: 71°.

2-Phthalimido-hydrindon-(1) $C_{17}H_{11}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von α -Phthalimido-hydrozimsäure-chlorid in Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (PFÄHLER, *B.* 46, 1701). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). *F.*: 191°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 135° 2-Amino-hydrindon-(1).

N-Desyl-phthalimid, ms-Phthalimido-desoxybenzoin $C_{22}H_{15}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (S. 480). *B.* Beim Erhitzen von Desylchlorid mit Phthalimid-kalium auf 100° (McKENZIE, BARROW, *Soc.* 103, 1333). Beim Kochen von α -Phthalimido-phenyl-essigsäurechlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (PFAHLER, *B.* 46, 1700; McK., *B.*). — Krystalle (aus Alkohol + Pyridin) (McK., *B.*).

α' -Phthalimido- α -oxy-aceton $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus α' -Brom- α -phthalimido-aceton beim Erhitzen mit Natriumacetat auf 170°, Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol (GABRIEL, *B.* 44, 1907). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142.

α' -Phthalimido- α -oximino-aceton $C_{11}H_9O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$. *B.* Aus Phthalimidoacetyl-malonsäure-diäthylester bei 24-stündigem Aufbewahren mit Natriumnitrit in Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern (BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* 107, 808). — Prismen (aus Benzol). F: 156° (Zers.).

Phthalimido-acetylaceton $C_{13}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Brom-phthalimid und der Natriumverbindung des Acetylacetons in Benzol (SCHEIBER, HAUN, *B.* 47, 3339). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 120—121°. — Wird beim Kochen mit starker Salzsäure zersetzt. Bei Einw. von Phenylhydrazin in Eisessig entsteht 1-Phenyl-4-phthalimido-3.5-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3712).

N-[2-Methoxy-phenacyl]-phthalimid, ω -Phthalimido-2-methoxy-acetophenon $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus ω -Chlor-2-methoxy-acetophenon beim Erhitzen mit Phthalimid-kalium (TUTIN, *Soc.* 97, 2517). — Tafeln (aus Essigsäure). F: 200,5°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig ω -Amino-2-oxy-acetophenon.

N-[4-Methoxy-phenacyl]-phthalimid, ω -Phthalimido-4-methoxy-acetophenon $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus ω -Chlor-4-methoxy-acetophenon beim Erhitzen mit Phthalimid-kalium (TUTIN, *Soc.* 97, 2508). — Blättchen (aus Xylol). F: 164° bis 165°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform, löslich in Eisessig und siedendem Xylol. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure ω -Amino-4-methoxy-acetophenon.

ϵ -Phthalimido-4-methoxy-caprophenon $C_{21}H_{21}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus ϵ -Phthalimido-n-capronsäurechlorid beim Behandeln mit Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* 46, 3162). — Blättchen (aus Alkohol). F: 104°. — Liefert bei aufeinanderfolgendem Erhitzen mit Kalilauge und Salzsäure ϵ -Amino-4-methoxy-caprophenon.

α -Phthalimido- α -benzoyl-aceton, ω -Phthalimido- ω -acetyl-acetophenon $C_{19}H_{17}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Brom-phthalimid beim Behandeln mit der Natriumverbindung des Benzoylacetons in Benzol (SCHEIBER, HAUN, *B.* 47, 3341). — Prismen (aus Methanol). F: 116°. — Wird beim Kochen mit starker Salzsäure zersetzt. Bei Einw. von Phenylhydrazin in Eisessig entsteht 4-Phthalimido-3(oder 5)-methyl-1.5(oder 1.3)-di-phenyl-pyrazol (Syst. No. 3716).

α' -Phthalimido- $\alpha\alpha$ -diacetyl-aceton, C-Phthalylglycyl-acetylaceton $C_{15}H_{13}O_6N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus Phthalylglycylchlorid beim Behandeln mit der Natriumverbindung des Acetylacetons in Äther oder Benzol (SCHEIBER, *B.* 46, 1100). Aus O.C-Bis-phthalylglycyl-acetylaceton (S. 376) beim Behandeln mit Natriumäthylat in der Kälte (SCH.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124°. — Löst sich unzersetzt in Natronlauge. Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine rote Färbung.

C-Phthalylglycyl-acetylaceton-monoanil $C_{21}H_{19}O_6N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. *B.* Aus O.C-Bis-phthalylglycyl-acetylaceton (S. 376) bei Einw. von Anilin (SCHEIBER, *B.* 46, 1101). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 172°.

N-[2.4-Dioxy-phenacyl]-phthalimid, ω -Phthalimido-2.4-dioxy-acetophenon $C_{17}H_{11}O_6N = C_6H_2O_4N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus ω -Phthalimido-2.4-dimethoxy-acetophenon bei kurzem Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig (TUTIN, *Soc.* 97, 2516). — Prismen (aus Eisessig). F: 270°. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge N-[2.4-Dioxy-phenacyl]-phthalimidsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 497). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure erhält man ω -Amino-2.4-dioxy-acetophenon.

N - [2.4 - Dimethoxy - phenacyl] - phthalimid, ω - Phthalimido - 2.4 - dimethoxy - acetophenon $C_{13}H_{10}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ω -Chlor-2.4-dimethoxy-acetophenon¹⁾ beim Erhitzen mit Phthalimid-kalium auf 160° (TUTIN, *Soc.* 97, 2512). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 188°. Mäßig löslich in Eisessig und siedendem Xylol, schwer löslich oder unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Liefert mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig bei kurzem Kochen ω -Phthalimido-2.4-dioxy-acetophenon, bei längerem Kochen ω -Amino-2.4-dioxy-acetophenon (*T.*, *Soc.* 97, 2513, 2516).

N - [3.4 - Dimethoxy - phenacyl] - phthalimid, ω - Phthalimido - 3.4 - dimethoxy - acetophenon, ω - Phthalimido - acetoveratron $C_{18}H_{16}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (*S.* 481). *B.* Aus ω -Chlor-3.4-dimethoxy-acetophenon beim Erhitzen mit Phthalimid-kalium in Xylol auf 130—140° (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* 105, 1051). Entsteht in geringer Menge beim Behandeln von Phthalimidoessigsäure-chlorid mit Veratrol in Nitrobenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (*Str.*, *W.*). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff (*Str.*, *W.*). — Liefert beim Erwärmen mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge N-[3.4-Dimethoxy-phenacyl]-phthalamidsäure (*Ergw.* Bd. XIII/XIV, S. 498) (*Str.*, *W.*). Beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 150° erhält man 4-Amino-acetyl-brenzcatechin (BAYER & Co., D. R. P. 216640; *C.* 1910 I, 130; *Frdl.* 9, 1032).

α - Phthalimido - 3.4 - dimethoxy - propiophenon, 4 - [α - Phthalimido - propionyl] - veratrol $C_{19}H_{17}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (*S.* 481). Liefert beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure α -Amino-3.4-dimethoxy-propiophenon, beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 150—170° α -Amino-3.4-dioxy-propiophenon (BAYER & Co., D. R. P. 216640; *C.* 1910 I, 130; *Frdl.* 9, 1033).

N - [4.5 - Dimethoxy - 2 - methyl - phenacyl] - phthalimid, ω - Phthalimido - 4.5 - dimethoxy - 2 - methyl - acetophenon $C_{19}H_{17}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von ω -Chlor-4.5-dimethoxy-2-methyl-acetophenon mit Phthalimid-kalium in Xylol (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* 105, 1052). Bei der Kondensation von Phthalimidoessigsäure-chlorid mit Homoveratrol in Nitrobenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (*Str.*, *W.*). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 159°. Löslich in Alkohol.

ϵ - Phthalimido - 2.4 - dimethoxy - caprophenon $C_{22}H_{20}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ϵ -Phthalimido-n-capronsäure-chlorid und Resorcindimethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* 46, 3165). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 117°. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge und darauf mit Salzsäure ϵ -Amino-2.4-dimethoxy-caprophenon.

ϵ - Phthalimido - 2.5 - dimethoxy - caprophenon $C_{22}H_{20}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ϵ -Phthalimido-n-capronsäure-chlorid und Hydrochinondimethyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* 46, 3166). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 108—109°. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge und darauf mit Salzsäure in geringer Menge ϵ -Amino-2.5-dimethoxy-caprophenon.

ϵ - Phthalimido - 3.4 - dimethoxy - caprophenon $C_{22}H_{20}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ϵ -Phthalimido-n-capronsäure-chlorid und Veratrol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BÖTTCHER, *B.* 46, 3165). — Nadeln (aus Essigester). *F.*: 147°. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge und darauf mit Salzsäure ϵ -Amino-3.4-dimethoxy-caprophenon.

α' - Phthalimido - α - acetyl - α - benzoyl - acetone, C-Phthalylglycyl-benzoylacetone $C_{20}H_{16}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus O.C-Bis-phthalylglycyl-benzoylacetone (*S.* 376) beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung in der Kälte (SCHEIBER, *B.* 46, 1104). — Krystalle. *F.*: 135°. — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

d) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren.

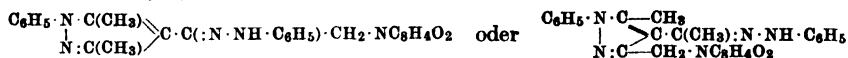
Phthalimidoessigsäure, Phthalylglycin $C_{10}H_7O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (*S.* 481). *B.* Entsteht neben 2-Thio-hydantoin und Phthalsäure beim Erwärmen von Phthalamidsäure-N-essigsäure mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* 35, 1133). — Prismen oder Nadeln. *F.*: 192—193° (*J.*, *Sc.*). — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure N-Anilino-phthalimid (SCHEIBER, *B.* 46, 1103).

O-Phthalylglycyl-acetylacetone $C_{15}H_{13}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalylglycylchlorid und dem Silbersalz des Acetylacetons in Äther oder Benzol (SCHEIBER, *B.* 46, 1100, 1102). — Krystalle. *F.*: 107°. Unlöslich in Natronlauge. — Liefert bei Einw. von Phenylhydrazin in Eisessig Phthalylglycyl-phenylhydrazin. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung erst nach einiger Zeit eine rote Färbung.

¹⁾ Nach einer Privatmitteilung von v. AUWERS ist das von TUTIN (*Soc.* 97, 2512) erhaltene ω -Chlor-2.4-dimethoxy-acetophenon teilweise entmethyliert.

O-Phthalylglycyl-benzoylacetone $C_{20}H_{15}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben O.C-Bis-phthalylglycyl-benzoylacetone beim Behandeln von Phthalylglycylchlorid mit dem Natriumsalz des Benzoylacetons in Äther oder Benzol (SCH., *B.* 46, 1104). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 147° bis 148°. Unlöslich in Natronlauge. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung keine Färbung.

O.C-Bis-phthalylglycyl-acetylacetone $C_{25}H_{18}O_6N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3) : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$. *B.* Entsteht neben geringeren Mengen von O-Phthalylglycyl-acetylacetone (S. 375) und C-Phthalylglycyl-acetylacetone (S. 374) beim Behandeln von Phthalylglycylchlorid mit dem Natriumsalz des Acetylacetons in Äther oder Benzol (SCH., *B.* 46, 1100). — Krystalle (aus Essigester), *F.*: 182° (höchster beobachteter Schmelzpunkt); Krystalle (aus Eisessig), *F.*: 168°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Liefert beim Behandeln mit kalter Natriumäthylat-Lösung C-Phthalylglycyl-acetylacetone. Gibt beim Behandeln mit Anilin C-Phthalylglycyl-acetylacetone-monoanil (S. 374). Bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin in Eisessig entsteht eine Verbindung, der eine der beiden



obenstehenden Formeln zukommt (Syst. No. 3774). — Die Suspension in Alkohol gibt mit Ferrichlorid allmählich eine rote Färbung.

O.C-Bis-phthalylglycyl-benzoylacetone $C_{30}H_{20}O_6N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_5) : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$ oder $C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3) : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$. *B.* Entsteht neben O-Phthalylglycyl-benzoylacetone beim Behandeln von Phthalylglycylchlorid mit dem Natriumsalz des Benzoylacetons in Äther oder Benzol (SCH., *B.* 46, 1103). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 151°. — Beim Behandeln mit kalter Natriumäthylat-Lösung entstehen Phthalylglycin und C-Phthalylglycyl-benzoylacetone (S. 375). — Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung allmählich eine rote Färbung.

Phthalimidoessigsäure - anhydrid, Phthalylglycin - anhydrid $C_{20}H_{13}O_7N_2 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO)_2O$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von Phthalylglycylchlorid mit dem Natriumsalz des Acetylacetons in Benzol (SCH., *B.* 46, 1100, 1103). — Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). *F.*: 242°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit Anilin Phthalylglycyl-anilin; reagiert analog mit Phenylhydrazin.

Phthalimidoessigsäure - chlорid, Phthalylglycylchlorid $C_{10}H_5O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot COCl$ (*S.* 482). Phthalylglycylchlorid liefert beim Behandeln mit dem Natriumsalz des Acetylacetons in kaltem Benzol oder Äther als Hauptprodukt O.C-Bis-phthalylglycyl-acetylacetone neben geringen Mengen von C-Phthalylglycyl-acetylacetone und O-Phthalylglycyl-acetylacetone; in siedendem Benzol entsteht außerdem noch Phthalylglycin-anhydrid; mit dem Silbersalz des Acetylacetons erhält man als Hauptprodukt O-Phthalylglycyl-acetylacetone (SCHEIBER, *B.* 46, 1100). Gibt mit 2 Mol Natrium-malonester in kaltem Benzol Phthalylglycyl-malonsäurediäthylester (PRAEHLER, *B.* 46, 1702), mit 1 Mol Natrium-malonester in Benzol Bis-phthalylglycyl-malonsäurediäthylester (GABRIEL, *B.* 47, 2920; vgl. WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* 103, 1860) und eine Verbindung $C_{27}H_{22}O_{10}N_4$ (s. u.) (BRADSHAW, ST., *W.* *Soc.* 107, 806); beim Behandeln mit etwas mehr als 1 Mol Natrium-malonester in Benzol auf dem Wasserbad, Ansäuern mit Salzsäure und Behandeln mit Wasserdampf entsteht γ -Phthalimido-acetessigsäure-äthylester (G., COLMAN, *B.* 42, 1244). Bei der Einw. von Natrium-cyanessigester entsteht Phthalylglycyl-cyanessigester (SCH.).

Verbindung $C_{27}H_{22}O_{10}N_4$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Essigester). *F.*: 176° (BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* 107, 806). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Aceton. — Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure entstehen 1-Phenyl-3-phthalimidomethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester und Phthalimidoessigsäure-phenylhydrazid.

Phthalimidoessigsäure-anilid, Phthalylglycin-anilid $C_{16}H_{11}O_3N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phthalylglycin-anhydrid oder Phthalylglycylchlorid und Anilin (SCHEIBER, *B.* 46, 1103). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 231–232°.

Phthalimidoessigsäure - phenylhydrazid, Phthalylglycin - phenylhydrazid $C_{16}H_{13}O_3N_3 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Phthalylglycylchlorid (SCHEIBER, *B.* 46, 1102; BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* 107, 808) oder auf O-Phthalylglycyl-acetylacetone (SCH.). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 199° (BR., ST., W.), 192° (SCH.). Schwer löslich in Äther (SCH.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung (BR., ST., W.).

Inaktive α -Phthalimido-propionsäure, Phthalyl-dl-alanin $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (*S.* 482). *B.* Beim Erwärmen von Phthalyl-dl-alanin-äthylester mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BACHSTEDT, *B.* 47, 3166).

Phthalyl-dl-alanylechlorid $C_{11}H_8O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$ (*S. 483*). Gibt bei der Destillation unter 200 mm Druck bei 190–200° eine geringe Menge N-Vinyl-phthalimid (*B., B. 46, 3087*).

β -Phthalimido-propionsäure, Phthalyl- β -alanin $C_{11}H_8O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (*S. 483*). *B.* Bei 2-stdg. Schütteln von β -Phthalimido-propionsäure-isoamylester mit 49%iger Bromwasserstoffsäure bei 40° (*HALE, BRITTON, Am. Soc. 41, 845*). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 150–151°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Eisessig und Äther, schwer in Alkohol, Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin.

Isoamylester $C_{16}H_{20}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von β -Chlor-propionsäure-isoamylester oder β -Jod-propionsäure-isoamylester mit Phthalimidekalium im Rohr auf 130° (*H., B., Am. Soc. 41, 844*). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 61°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigester, Eisessig und Äther, schwer in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Chlorid $C_{11}H_8O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ (*S. 483*). Gibt mit Natrium-malonester in Benzol bei Zimmertemperatur [β -Phthalimido-propionyl]-malonester (*PFAEHLER, B. 46, 1705*); beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad, Ansäuern mit Salzsäure und Behandeln mit Wasserdampf entsteht [β -Phthalimido-propionyl]-essigsäure-äthylester (*GABRIEL, COLMAN, B. 42, 1245*).

α -Phthalimido-buttersäure $C_{13}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von α -Phthalimido-buttersäure-äthylester mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (*HILDESHEIMER, B. 43, 2797*). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 94–95° (*H.*). — Liefert beim Erwärmen mit Brom und rotem Phosphor auf dem Wasserbad N-[α,γ -dibrom-propyl]-phthalimid (*H.*; vgl. *GABRIEL, B. 44, 1914*).

α -Phthalimido-isobuttersäure $C_{13}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α -Amino-isobuttersäure und Phthalsäureanhydrid bei ca. 180° (*GABRIEL, B. 44, 59*). — Nadeln (aus Benzol oder aus Soda-Lösung mit Salzsäure gefällt). *F.*: 153–154° (*G., B. 44, 59*). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Erhitzen des entstandenen Chlorids auf 200° N-Isopropenyl-phthalimid (*G., B. 44, 3085*). Gibt beim Erwärmen mit Phosphor-pentachlorid oder -bromid und nachfolgenden Erhitzen mit 1 Mol Brom N-Dibromisopropenyl-phthalimid(?) (*G., B. 44, 3087*). Beim Erwärmen mit überschüssigem Brom und rotem Phosphor auf 80° erhält man N-Tribromisopropenyl-phthalimid(?) (*G., B. 44, 3088*).

Methylester $C_{13}H_{13}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man führt α -Phthalimido-isobuttersäure in das entsprechende Chlorid über und kocht dieses mit Methanol (*G., B. 46, 1342*). — Tafeln (aus Methanol). *F.*: 78°. — Liefert beim Erwärmen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° α -[2-Carbomethoxy-benzamino]-isobuttersäuremethylester.

Anhydrid $C_{24}H_{20}O_5N_2 = [C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO]_2O$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Einw. von α -Phthalimido-isobuttersäurechlorid auf Natrium-malonester in siedendem Benzol (*G., B. 44, 70* Anm. 1). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von α -Phthalimido-isobuttersäure und α -Phthalimido-isobuttersäurechlorid auf 170° (*G.*). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 168–168,5°.

Chlorid $C_{13}H_{11}O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von α -Phthalimido-isobuttersäure mit Phosphorpentachlorid (*GABRIEL, B. 44, 59*) oder Thionylchlorid (*G., B. 46, 1326* Anm. 1). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 82–84° (*G., B. 44, 60*). — Liefert beim Kochen mit Natrium-malonester und Benzol [α -Phthalimido-isobutyryl]-malonester, [α -Phthalimido-isobuttersäure]-anhydrid und 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (*G., B. 44, 62, 70*). Weitere chemische Umsetzungen s. o. im Artikel α -Phthalimido-isobuttersäure.

Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäure $C_{13}H_{13}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Amino-methyl-äthyl-essigsäure und Phthalsäureanhydrid bei 160° (*FREYTAG, B. 48, 650*). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 141,5–143°. 100 cm³ Wasser lösen bei 100° etwa 0,9 g, bei 22° etwa 0,3 g. — $AgC_{13}H_{13}O_4N$. Krystalle.

Anhydrid $C_{26}H_{24}O_5N_2 = [C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO]_2O$. *B.* Neben [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-diäthylester beim Behandeln von Natrium-malonester mit Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäurechlorid in Benzol (*PFAEHLER, B. 46, 1710*). — Würfel (aus Eisessig). *F.*: 183°. Unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{13}H_{13}O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot COCl$. *B.* Aus α -Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäure und Phosphor-pentachlorid (*FREYTAG, B. 48, 654*). — Öl. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum unter Bildung von β -Phthalimido- α -(oder β)-butylen. Gibt bei Behandlung mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ω -Phthalimido- ω -methyl- ω -äthyl-acetophenon und 3.3-Diphenyl-phthalimidin-[methyl-äthyl-essigsäure]-(2).

ε -Phthalimido- n -capronsäure $C_{14}H_{15}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ (S. 484). *B.* Man erhitzt ε -Amino- n -capronsäure mit Phthalsäureanhydrid auf ca. 170° (BÖTTCHER, *B.* 46, 3161). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108° .

δ -Phthalimido- α -methyl- n -valeriansäure $C_{14}H_{15}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von α -Methyl- α -[γ -phthalimido-propyl]-acetessigsäure-äthylester mit Salzsäure (LIPP, WIDMANN, *A.* 409, 143). — Blättchen (aus Wasser). F: 106 — 107° . Leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Wird beim Erhitzen mit starker Bromwasserstoffsäure auf 190° in Phthalsäure und δ -Amino- α -methyl- n -valeriansäure gespalten. — $Ca(C_{14}H_{14}O_4N)_2 + 5H_2O$. Blättchen oder Tafelchen.

Phthalimido-diäthyl-essigsäure $C_{14}H_{15}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Amino-diäthyl-essigsäure und Phthalsäureanhydrid bei 200° (FREYTAG, *B.* 48, 650). — Nadeln (aus Wasser). F: 161 — 162° . — Silbersalz. Krystalle. Bräunt sich bei 218° und schmilzt bei 232° (Zers.).

Anhydrid $C_{22}H_{23}O_7N_2 = [C_6H_4O_2N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO]_2O$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Natrium-malonsäure-dimethylester oder -diäthylester auf Phthalimido-diäthyl-essigsäurechlorid in Benzol (PFAHLER, *B.* 46, 1706, 1708). — Würfel (aus Eisessig). F: 229° bis 230° . — Verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser oder Phosphorpentachlorid.

Chlorid $C_{14}H_{14}O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot COCl$. *B.* Aus Phthalimido-diäthyl-essigsäure und Phosphorpentachlorid (FREYTAG, *B.* 48, 651). — Nadeln (aus Ligroin). F: 73 — 75° (F.). — Liefert beim Erhitzen im Vakuum γ -Phthalimido- β -amylen (F.). Gibt bei Behandlung mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ohne Wärmezufuhr neben harzigen Produkten das Lacton der [3-Oxy-3-phenyl-phthalimidyl-(2)]-diäthyl-essigsäure (Syst. No. 4298), beim Erhitzen auf dem Wasserbad 3,3-Diphenyl-phthalimidin-[diäthyl-essigsäure]-(2) (F.). Beim Behandeln mit 2 Mol Natrium-malonester in Benzol entstehen [Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäure-diäthylester, [Phthalimido-diäthyl-essigsäure]-anhydrid und 5,5-Diäthyl-1(CO)-2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3367) (PFAHLER, *B.* 46, 1706, 1709).

2-Phthalimido-benzoesäure-methylester $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf [2-Phthalimido-benzoyl]-malonsäure-dimethylester (GABRIEL, LÖWENBERG, *B.* 51, 1496). Beim Erwärmen von 2-Phthalimido-benzoesäure-chlorid mit Natriummethylat-Lösung (G., L.). — Krystalle (aus Methanol). F: 160 — 162° . Unlöslich in Säuren und Alkalien.

2-Phthalimido-benzoesäure-äthylester $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf [2-Phthalimido-benzoyl]-malonsäure-diäthylester (G., L., *B.* 51, 1499). — Prismen. F: 108 — 109° .

2-Phthalimido-benzoylchlorid $C_{16}H_{11}O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 2-Phthalimido-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid (G., L., *B.* 51, 1495). — Säulen (aus Benzol). F: 152 — 153° .

N-[4-Cyan-phenyl]-phthalimid, 4-Phthalimido-benzonitril $C_{15}H_9O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus N-[4-Cyan-phenyl]-phthalamidsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Behandeln mit Essigsäureanhydrid (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* 34, 699). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187° (korr.). Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Nitrobenzol, Chloroform, Aceton und siedendem Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser. Ist sublimierbar und mit Wasserdampf flüchtig.

α -Phthalimido-phenylessigsäure $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (S. 486). F: $170,5$ — $171,5^\circ$ (McKENZIE, BARROW, *Soc.* 103, 1332). — Liefert beim Erhitzen auf 320° bis 350° N-Benzyl-phthalimid.

Chlorid $C_{16}H_{10}O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von α -Phthalimido-phenylessigsäure mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (McKENZIE, BARROW, *Soc.* 103, 1333) oder mit Phosphorpentachlorid (PFAHLER, *B.* 46, 1705). — Krystalle (aus Benzol). F: 141 — 143° (Fr.).

α -Phthalimido- β -phenyl-propionsäure, α -Phthalimido-hydrosimtsäure $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von α -[2-Carboxy-benz-amino]-benzylmalonsäure auf 160 — 170° (PFAHLER, *B.* 46, 1701). — F: 176 — 177° .

Chlorid $C_{17}H_{13}O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Aus α -Phthalimido-hydrosimtsäure und Phosphorpentachlorid (Fr., *B.* 46, 1701). — Krystalle (aus Benzol). F: 131 — 132° . — Gibt bei Behandlung mit Benzol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad 2-Phthalimido-hydrindon-(1).

2-Phthalimido-zimtsäure $C_{17}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und 2-Amino-zimtsäure bei 210—250° (GABRIEL, *B.* 49, 1608). — Prismen (aus Eisessig). *F.*: 240—241°.

Amid $C_{17}H_{13}O_3N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man kocht 2-Phthalimido-zimtsäure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid und behandelt das erhaltene Säurechlorid in Benzol mit Ammoniak (*G.*, *B.* 49, 1609). — Platten und Prismen (aus Alkohol). *F.*: 258—260°. — Liefert beim Behandeln mit wäßrig-methylalkoholischer Natriumhypochlorit-Lösung, Umsetzen des Rückstandes mit warmer Salzsäure und Destillieren des Reaktionsprodukts mit Kalilauge Indol.

γ-Phthalimido-α-oxy-buttersäure $C_{13}H_{11}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-γ-phthalimido-buttersäure mit Natriumacetat-Lösung (*G.*, *B.* 43, 3272 Anm. 2), mit Calciumcarbonat und Wasser (*E. FISCHER, ZEMPLÉN, B.* 42, 4880; *F.*, GÖDDERTZ, *B.* 43, 3274) oder besser mit Bariumcarbonat und Wasser (*F.*, *G.*). — Bitter schmeckende Krystalle mit 1 H₂O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 100°, wasserfrei bei 144—145° (korr.); leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther und kaltem Benzol (*F.*, *G.*). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure γ-Amino-α-oxy-buttersäure (*F.*, *G.*). — $Ca(C_{12}H_{10}O_5N)_2 + 6H_2O$. Bitter schmeckende Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen; unlöslich oder sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (*F.*, *G.*). — $Ba(C_{12}H_{10}O_5N)_2 + 6H_2O$. Krystallpulver (aus Wasser) (*F.*, *G.*).

Phthalimidomalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{15}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (*S.* 487). *B.* Durch Eintragen einer alkoh. Lösung von Natrium-malonester in eine Malonester enthaltende äther. Suspension von N-Brom-phthalimid (SCHEIBER, HAUN, *B.* 47, 3338).

Phthalimido-[4-methoxy-benzyl]-malonsäure-diäthylester $C_{22}H_{23}O_7N = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des Phthalimido-malonsäure-diäthylesters und Anisylbromid in Xylol bei 145° (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* 105, 1152). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). *F.*: 83°. — Liefert beim Kochen mit Bariumoxyd und verd. Alkohol [2-Carboxy-benzamino]-[4-methoxy-benzyl]-malonsäure. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175° entsteht dl-Tyrosin.

[2-Phthalimido-α-methoxy-benzal]-malonsäure-diäthylester $C_{21}H_{21}O_7N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot CH_3):C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Phthalimido-benzoylmalonsäure-dimethylesters und Methyljodid in Aceton im Rohr bei 100° (GABRIEL, LÖWENBERG, *B.* 51, 1497). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 148—149°. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure Phthalsäure und Anthranilsäure. Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad 4-Oxo-2-[2-carboxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3).

[2-Phthalimido-α-methoxy-benzal]-malonsäure-diäthylester $C_{22}H_{23}O_7N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot CH_3):C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Phthalimido-benzoyl-malonsäure-diäthylesters, Methyljodid und Aceton im Rohr bei 100° (*G.*, *L.*, *B.* 51, 1500). — Prismen. *F.*: 104—106°. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 4-Oxo-2-[2-carboxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3).

[2-Phthalimido-α-äthoxy-benzal]-malonsäure-diäthylester $C_{24}H_{25}O_7N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot C_2H_5):C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Phthalimido-benzoylmalonsäure-diäthylesters, Äthyljodid und Aceton im Rohr bei 100° (*G.*, *L.*, *B.* 51, 1500). — Säulen (aus Alkohol). *F.*: 89—90°.

[2-Phthalimido-α-methoxy-benzal]-malonsäure-äthylester-nitril, [2-Phthalimido-α-methoxy-benzal]-cyanessigsäure-äthylester $C_{21}H_{21}O_5N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot CH_3):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des [2-Phthalimido-benzoyl]-cyanessigsäureäthylesters und Methyljodid in Aceton im Rohr bei 100° (GABRIEL, *B.* 51, 1502). — Säulen oder Krystallkörner (aus Alkohol). *F.*: 173—174°. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 2-Amino-4-oxy-chinolin.

e) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit Oxy-oxo-carbonsäuren.

α-Phthalimido-acetessigsäure-äthylester $C_{14}H_{13}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Brom-phthalimid und Natrium-acetessigester in Benzol, Äther oder Alkohol + Äther (SCHEIBER, HAUN, *B.* 47, 3337). — Nadeln (aus verd. Methanol). *F.*: 94°. Löslich in Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit starker Salzsäure Phthalsäure und α-Amino-acetessigsäureäthylester. Liefert mit Phenylhydrazin in Eisessig 1-Phenyl-4-phthalimido-

3-methyl-pyrazolon-(5) und α -[2-Phenylhydrazinoformyl-benzamino]-acetessigsäure-äthylester-phenylhydrazon(?) (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 103).

γ -Phthalimido-acetessigsäure, Phthalylglycyl-essigsäure $C_{11}H_9O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus Phthalylglycyl-essigsäureäthylester beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70–72° (GABRIEL, B. 47, 2921). — Nadeln (aus Chloroform). F: ca. 123–124° (Zers.). Schwer löslich in Chloroform und Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und Phthalimido-aceton. — Gibt mit Ferrichlorid eine violettbraunrote Lösung.

γ -Phthalimido-acetessigsäure-äthylester, Phthalylglycyl-essigsäure-äthylester $C_{14}H_{13}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 490). B. Beim Erhitzen von Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester mit Wasser auf 100° (PFAEHLER, B. 46, 1704; vgl. a. GABRIEL, COLMAN, B. 42, 1244). — F: 110° (Pr.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70–72° Phthalylglycyl-essigsäure (G., B. 47, 2921). Liefert bei Behandlung mit verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur γ -[2-Carboxy-benzamino]-acetessigsäureäthylester (G.).

S. 490 Z. 14 v. u. hinter: „Benzol“ füge ein: „und nachfolgenden Erhitzen mit verdünnter Salzsäure“.

$\alpha\alpha$ -Dibrom- γ -phthalimido-acetessigsäureäthylester $C_{14}H_{11}O_5NBr_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus γ -Phthalimido-acetessigsäureäthylester und Brom in Chloroform (PFAEHLER, B. 46, 1074). — F: 87–88°.

$[\beta$ -Phthalimido-propionyl]-essigsäure-äthylester $C_{11}H_{15}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 490). B. Beim Kochen von $[\beta$ -Phthalimido-propionyl]-malonsäure-diäthylester mit Wasser (PFAEHLER, B. 46, 1705; vgl. a. GABRIEL, COLMAN, B. 42, 1245). — F: 121–122° (Pr.).

S. 490 Z. 9 v. u. hinter: „Benzol“ füge ein: „und nachfolgenden Erhitzen mit verdünnter Salzsäure“.

$[\alpha$ -Phthalimido-isobutyryl]-essigsäure-amid $C_{14}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus $[\alpha$ -Phthalimido-isobutyryl]-essigsäure-nitril beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (GABRIEL, B. 46, 1350). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: ca. 130°. — Beim Erhitzen auf ca. 170°, beim Verreiben mit Soda-Lösung oder beim Versetzen der Lösung in Wasser oder Alkohol mit etwas Ammoniak oder Piperidin entsteht 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-4^a-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-amid.

$[\alpha$ -Phthalimido-isobutyryl]-essigsäure-nitril $C_{14}H_{13}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Beim Kochen von $[\alpha$ -Phthalimido-isobutyryl]-cyanessigsäureäthylester mit verd. Salzsäure (G., B. 46, 1349). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Löslich in verd. Ammoniak. — Liefert beim Erwärmen mit Ammoniak, Natronlauge oder Soda-Lösung 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-4^a-pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-nitril. Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) Phthalsäure und Methyl- $[\alpha$ -amino-isopropyl]-keton. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure entsteht bei Zimmertemperatur $[\alpha$ -Phthalimido-isobutyryl]-essigsäureamid, bei 100° γ -[2-Carboxy-benzamino]-isobutyrylessigsäureamid.

δ -Phthalimido- α -methyl- α -acetyl-n-valeriansäure-äthylester, α -Methyl- α - $[\gamma$ -phthalimido-propyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{15}H_{19}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus α -Methyl-acetessigester, Natriumäthylat-Lösung und N- $[\gamma$ -Brom-propyl]-phthalimid auf dem Wasserbad (LIPP, WIDNMANN, A. 409, 133). — Gelbliches Öl. Wurde nicht ganz rein erhalten. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,10) und nachfolgenden Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) im Rohr auf 185–190° Phthalsäure, 2.3-Dimethyl-4.4.5.6-tetrahydro-pyridin, δ -Phthalimido- α -methyl-n-valeriansäure, δ -Amino- α -methyl-n-valeriansäure und 2-Oxo-3-methyl-piperidin.

Phthalimidoacetyl-malonsäure-diäthylester, Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester $C_{17}H_{17}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus 1 Mol Phthalylglycylchlorid und 2 Mol Natrium-malonsäure-diäthylester in Benzol (PFAEHLER, B. 46, 1702). Durch Einw. von Kaliumäthylat-Lösung auf Bis-phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester (WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, Soc. 103, 1860; vgl. GABRIEL, B. 47, 2921). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 68–68,5° (Pr.; G.), 70° (W., St., A.). Schwer löslich in Wasser mit saurer Reaktion (Pr.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 100° γ -Phthalimido-acetessigsäure-äthylester (Pr.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Aminoceton (Pr.). Beim Kochen der wäBr. Lösung des Natriumsalzes entsteht Phthalylglycin (Pr.). Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit in alkal. Lösung und Zusatz von verd. Schwefelsäure zu der Flüssigkeit α' -Phthalimido- α -oximino-aceton (BRADSHAW, St., W., Soc. 107, 808). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und 50%iger Essigsäure entsteht 1-Phenyl-3-phthalimidomethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (BR., St., W., Soc. 107, 807). Das Natriumsalz gibt beim Kochen mit Phthalylglycylchlorid

in Benzol Bis-phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester (G.). — Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester gibt mit Ferrichlorid eine tief purpurfarbene Lösung (Pr.; W., St., A.; G.). — $\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{N}$. Krystalle. Zersetzt sich von 210° ab und schmilzt bei $255\text{--}260^\circ$ (Pr.). — $\text{NaC}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}$. Nadeln (Pr.).

Phthalimidoacetyl-malonsäure-äthylester-nitril, Phthalylglycyl-cyanessigsäure-äthylester $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Bromtitration: SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* **46**, 2420. — *B.* Aus 1 Mol Phthalylglycylchlorid und 2 Mol Natrium-cyanessigeste in Benzol (SCH., *B.* **46**, 1104; PFAEHLER, *B.* **46**, 1704). — Nadeln (aus Alkohol). F: $148\text{--}149^\circ$ (Pr.), 149° (SCH.). Löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonaten (SCH.). — Liefert beim Kochen mit Wasser Phthalsäure (Pr.). Gibt beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Alkohol Phthalylglycylphenylhydrazin, in Eisessig bei 8-tägigem Aufbewahren eine Verbindung $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_4$ (?) (s. u.) (SCH.). — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung (SCH.).

Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_4$ (?). *B.* s. o. — F: 156° (SCHEIBER, *B.* **46**, 1105). Löslich in Soda-Lösung. — Reduziert FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Bei Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht Phthalylglycylcyanessigsäureäthylester.

Phthalimidoacetyl-chlormalonsäure-diäthylester $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{NCl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *B.* Aus Phthalylglycylchlorid und der Kaliumverbindung des Chlormalonsäure-diäthylesters in Benzol (WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* **103**, 1861). Aus Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester und Chlor in Chloroform (PFAEHLER, *B.* **46**, 1703). — Nadeln (aus Methanol). F: 99° (W., St., A.), $95\text{--}96^\circ$ (Pr.). — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht Phthalylglycylamin (W., St., A.).

Phthalimidoacetyl-brommalonsäure-diäthylester $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{NBr} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *B.* Aus Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester und 1 Mol Brom in Chloroform (PFAEHLER, *B.* **46**, 1703). — Nadeln (aus Alkohol). F: $122\text{--}122,5^\circ$.

[α -Phthalimido-propionyl]-malonsäure-diäthylester, [Phthalyl-alanyl]-malonsäure-diäthylester $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2)$. *B.* Aus Phthalylalanylchlorid und Natrium-malonsäurediäthylester in Benzol (GABRIEL, *B.* **46**, 1344). — Tafeln (aus Alkohol). F: $73\text{--}74^\circ$. — Gibt beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure Phthalsäure und Methyl- $[\alpha$ -amino-äthyl]-keton. Liefert beim Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 70° Methyl- $[\alpha$ -phthalimido-äthyl]-keton. — $\text{NaC}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}$. Hellgelbe Krystalle. Löst sich in Wasser mit gelber Farbe.

[β -Phthalimido-propionyl]-malonsäure-diäthylester $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *B.* Aus β -Phthalimido-propionylchlorid und Natrium-malonester in Benzol (PFAEHLER, *B.* **46**, 1705). — Nadeln (aus Alkohol). F: $68\text{--}69^\circ$. Reagiert stark sauer. — Gibt beim Kochen mit Wasser [β -Phthalimido-propionyl]-essigsäure-äthylester. — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

[α -Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol α -Phthalimido-isobutyrylchlorid und 2 Mol Natrium-malonsäure-dimethylester in Benzol (GABRIEL, *B.* **46**, 1336). — Krystalle (aus Methanol). F: 91° (G., *B.* **46**, 1336). — Gibt mit konz. Schwefelsäure unter schwacher Kühlung 1-[2-Carboxy-benzoyl]-3,5-dioxo-2,2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester (G., *B.* **47**, 3034). Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Methyljodid und Aceton Methyl- $[\alpha$ -phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester (G., *B.* **46**, 1343). Beim Erwärmen mit Natrium-methylat-Lösung entsteht 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3,5-dioxo-2,2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester; analog verläuft die Reaktion mit Natriumäthylat-Lösung (G., *B.* **46**, 1336, 1339). Gibt beim Kochen mit Natrium-malonsäure-dimethylester in Benzol 5,5-Dimethyl-1(CO)-2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-methylester (G., *B.* **46**, 1340). — Mit Ferrichlorid entsteht eine kirschrote Färbung (G., *B.* **46**, 1336).

[α -Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-diäthylester $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$. *B.* Aus 1 Mol α -Phthalimido-isobutyrylchlorid und 2 Mol Natrium-malonsäure-diäthylester in Benzol bei Zimmertemperatur (GABRIEL, *B.* **44**, 62; **46**, 1326). — Krystalle (aus Alkohol). F: $76\text{--}77,5^\circ$; leicht löslich in heißem Alkohol und Äther (G., *B.* **44**, 63). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) 2-Amino-2-methyl-butanon-(3) (G., *B.* **44**, 63). Das Natriumsalz gibt beim Kochen mit Wasser 5,5-Dimethyl-1(CO)-2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 615), beim Erwärmen mit Methanol bzw. Alkohol den Methyl- bzw. Äthylester des 1-[2-Carboxy-benzoyl]-3,5-dioxo-2,2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylesters (G., *B.* **46**, 1327, 1332). — $\text{NaC}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelbliche Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe und alkal. Reaktion (G., *B.* **46**, 1327).

[α -Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-äthylester-nitril, [α -Phthalimido-isobutyryl]-cyanessigsäureäthylester $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. *B.* Aus α -Phthalimido-isobutyrylchlorid und Natrium-cyanessigeste in Benzol

(GABRIEL, B. 46, 1348). — Blätter (aus Alkohol). F: 111°. Reagiert stark sauer. Leicht löslich in Ammoniak, Alkaliläugen und Alkalicarbonaten. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure $[\alpha$ -Phthalimido-isobutyryl]-essigsäurenitril. — $NH_4C_{17}H_{15}O_4N_2 + H_2O$. Säulen. Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Hellgelbes Pulver. Löslich in Wasser mit gelber Farbe. — $Cu(C_{17}H_{15}O_4N_2)_2$. Hellblaues Krystallpulver.

[Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester $C_{18}H_{21}O_7N = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(CO_2CH_3)_2$. B. Aus Phthalimido-methyl-äthyl-acetylchlorid und Natrium-malonsäure-dimethylester in Benzol (PFAEHLER, B. 46, 1713). — Nadeln (aus Methanol). F: 98—99° (Pr.). — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung 1-[2-Carboxy-benzoyl]-3,5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester (GABRIEL, B. 47, 3039). Liefert beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung bei Zimmertemperatur 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3,5-dioxo-2-methyl-5-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester; reagiert analog mit Natriumäthylat (Pr.). — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine blutrote Färbung (Pr.).

[Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäurediäthylester $C_{20}H_{23}O_7N = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$. B. Aus Phthalimido-methyl-äthyl-acetylchlorid und Natrium-malonsäure-diäthylester in Benzol, neben dem Anhydrid der Phthalimido-methyl-äthyl-essigsäure (Pr., B. 46, 1710). — Fast farbloses Öl. — Reagiert mit Natriumalkylat-Lösungen analog der vorangehenden Verbindung.

[Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-äthylester-nitril, [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-cyanessigsäureäthylester $C_{18}H_{21}O_5N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$. B. Aus Phthalimido-methyl-äthyl-acetylchlorid und Natrium-cyanessigester in Benzol (Pr., B. 46, 1714). — Krystalle. F: 140°. — Spaltet beim Kochen mit Wasser Kohlendioxyd ab.

Methyl- $[\alpha$ -phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester $C_{18}H_{21}O_7N = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2CH_3)_2$. B. Beim Kochen des Natriumsalzes des Phthalimido-isobutyryl-malonsäure-dimethylesters mit Methyljodid in Aceton (GABRIEL, B. 46, 1343). Aus Phthalimido-isobutyrylchlorid und dem Natriumsalz des Isobernsteinsäure-dimethylesters in Benzol (G., B. 46, 1343). — Prismen (aus Methanol). F: 121° (G., B. 46, 1343). — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure 2-Amino-2-methyl-pentan-3-on (G., B. 46, 1343). Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure entsteht α -Phthalimido-isobuttersäure (G., B. 47, 3039).

Methyl- $[\alpha$ -phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-diäthylester $C_{20}H_{23}O_7N = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes des $[\alpha$ -Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-diäthylesters mit Methyljodid und Aceton im Rohr (IMMENDORFER, B. 48, 616 Anm. 1). — Platten (aus Alkohol). F: 133°.

[Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester $C_{18}H_{21}O_7N' = C_6H_4O_2N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2CH_3)_2$. B. Aus Phthalimido-diäthyl-acetylchlorid und Natrium-malonsäure-dimethylester in Benzol, neben dem Anhydrid der Phthalimido-diäthyl-essigsäure (PFAEHLER, B. 46, 1708). — Prismen (aus Methanol). F: 97—98°. Die wäbr. Lösung reagiert neutral. — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

[Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäure-diäthylester $C_{20}H_{23}O_7N = C_6H_4O_2N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$. B. Neben anderen Produkten aus 1 Mol Phthalimido-diäthyl-acetylchlorid und 2 Mol Natrium-malonester in Benzol (Pr., B. 46, 1706). — Prismen (aus Alkohol). F: 72—73°. Sehr schwer löslich in Ammoniak. Die wäbr. Lösung reagiert sehr schwach sauer. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) 3-Amino-3-äthyl-pentan-2-on. Verhalten beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung: Pr.

Methyl-[phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester $C_{18}H_{21}O_7N = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2CH_3)_2$. B. Beim Kochen des Natriumsalzes des [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylesters in Aceton mit Methyljodid (PFAEHLER, B. 46, 1715). — Würfel oder Prismen (aus Methanol). F: 104°. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 3-Amino-3-methyl-hexan-4-on.

Methyl-[phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester $C_{20}H_{23}O_7N = C_6H_4O_2N \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2CH_3)_2$. B. Beim Kochen des Natriumsalzes des [Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylesters mit Methyljodid in Aceton (Pr., B. 46, 1708). — Nadeln (aus Methanol). F: 113—114°.

[2-Phthalimido-benzoyl]-malonsäure-dimethylester $C_{20}H_{21}O_7N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CO_2CH_3)_2$. B. Aus Natrium-malonsäure-dimethylester und 2-Phthalimido-benzoylchlorid in Benzol (GABRIEL, LÖWENBERG, B. 51, 1495). — Prismen (aus Aceton). F: 159° bis 161°. Schwer löslich in Aceton und Methanol. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoff-

säure Phthalsäure und 2-Amino-acetophenon. Das Natriumsalz liefert beim Erwärmen mit Methyljodid in Aceton im Rohr auf 100° [2-Phthalimido- α -methoxy-benzal]-malonsäuredimethylester (S. 379). Liefert mit Natriummethylat-Lösung bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen 2-Phthalimido-benzoesäure-methylester und N-[2-Carboxy-benzoyl]-anthranilsäuremethylester. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine kirschrote Färbung. — $\text{NaC}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}$. Gelbliche Nadeln. Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.

[2-Phthalimido-benzoyl]-malonsäure-diäthylester $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. B. Aus Natrium-malonsäure-diäthylester und 2-Phthalimido-benzoylchlorid in Benzol (G., L., B. 51, 1499). — Prismen (aus Methanol). F: 101—107°. Löslich in Methanol, Alkohol, Essigester und Eisessig. — Wird durch Jodwasserstoffsäure in Phthalsäure und 2-Amino-acetophenon gespalten. Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung 2-Phthalimido-benzoesäureäthylester und N-[2-Carboxy-benzoyl]-anthranilsäureäthylester. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine kirschrote Färbung.

[2-Phthalimido-benzoyl]-malonsäure-äthylester-nitril, [2-Phthalimido-benzoyl]-cyanessigsäureäthylester $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Aus Natrium-cyanessigsäureäthylester und 2-Phthalimido-benzoylchlorid in Benzol (GABRIEL, B. 51, 1501). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179°. Leicht löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösung. — Gibt mit 2 Mol Alkalilauge 2-[2-Carboxy-benzamino]-benzoylcyanessigsäure-äthylester. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 2-Amino-4-oxy-chinolin, 2,4-Dioxy-chinolin und Phthalsäure. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine braunrote Färbung. — Ammoniumsalz. Gelbe Prismen. — $\text{AgC}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2$. Pulver.

[α -Phthalimido-phenacetyl]-malonsäure-diäthylester $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. B. Aus α -Phthalimido-phenylessigsäure-chlorid und Natrium-malonester in Benzol (PFAEHLER, B. 46, 1705). — Blättchen und Prismen (aus Alkohol). F: 104—105°. Reagiert sehr schwach sauer. — Gibt beim Erhitzen mit starker Salzsäure und Eisessig auf 100° α -Amino- α -phenyl-aceton. — Liefert mit Ferrichlorid-Lösung eine rote Färbung.

Benzyl-phthalimidoacetyl-malonsäure-diäthylester $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$. B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylesters mit Benzylchlorid auf 185° (Pr., B. 46, 1703). — Würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 98°.

f) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit Oxy-sulfin-säuren und Oxy-sulfonsäuren.

β -Phthalimido-äthan- α -sulfin-säure $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{NS} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{H}$. B. Durch Erwärmen von β -Phthalimido-äthan- α -thiosulfonsäure-[β -phthalimido-äthylester] mit Aluminiumchlorid und Benzol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser oder durch Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, B. 44, 3634). Aus β -Phthalimido-äthan- α -sulfonsäurechlorid beim Behandeln mit Zinkstaub und Alkohol (G., C.). — Blättchen (aus Wasser). F: 149—149,5° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Ammoniak. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Phthalsäure, β -Phthalimido-äthan- α -thiosulfonsäure-[β -phthalimido-äthylester] und Taurin.

β -Phthalimido-äthan- α -sulfonsäuremethylester, N.N-Phthalyl-taurin-methylester $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$. B. Beim Schütteln von β -Phthalimido-äthan- α -sulfonsäurechlorid mit Natriummethylat-Lösung (G., C., B. 44, 3630). — Blättchen (aus Methanol). F: 103—104°.

β -Phthalimido-äthan- α -sulfonsäurechlorid, N.N-Phthalyl-taurin-chlorid $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{NClS} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$. B. Bei gelindem Erwärmen von Phthalyltaurin mit Phosphorpentachlorid (G., C., B. 44, 3629). — Platten (aus Benzol). F: 160°. Ist sehr beständig gegen heißes Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub in kaltem Alkohol β -Phthalimido-äthan- α -sulfin-säure.

β -Phthalimido-äthan- α -thiosulfonsäure-[β -phthalimido-äthylester], „Bis-[β -phthalimido-äthyl]-disulfoxyd“ $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_6\text{H}_4\text{O}_2^1$. B. Aus N-[β -Mercapto-äthyl]-phthalimid beim Erwärmen mit Salpetersäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, B. 44, 3633). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 155—156°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Eisessig auf 140° Bis-[β -amino-äthyl]-disulfid neben anderen Produkten. Beim Kochen mit Zinkstaub in Alkohol

¹⁾ Zur Konstitution von Disulfoxyden vgl. Ergw. Bd. VI, S. 148 Anm.

sowie beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem Wasser erhält man β -Phthalimido-äthan- α -sulfinsäure.

2-Phthalimido-naphthalin-sulfonsäure-(α)-chlorid $C_{18}H_{10}O_4NCIS = C_8H_4O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$. *B.* Aus *N*- β -Naphthyl-phthalimid und Chlorsulfonsäure bei 20° (Höchstes Farb., D. R. P. 292357; *C.* 1916 II, 81; *Frdl.* 13, 290). — Krystalle (aus Eisessig). Sintert bei 204—205°, schmilzt bei ca. 260°.

g) *N*-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit Oxy-aminen, Oxy-oxo-aminen, Amino-oxy-carbonsäuren und Amino-oxy-oxo-carbonsäuren.

α -Methylanilino- β -phthalimido-äthan, *N*-[β -Methylanilino-äthyl]-phthalimid $C_{17}H_{15}O_2N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ (*S.* 491). *B.* Aus Methyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-anilin und Phthalimid-kalium bei 145—150° (v. BRAUN, HEIDER, E. MÜLLER, *B.* 51, 275). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). *F*: 109°. — Verhalten beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Alkalilauge: v. B., H., M.

Hydroxymethylat $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot (C_6H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{18}H_{19}O_3N_2 \cdot I$. *B.* Aus *N*-[β -Methylanilino-äthyl]-phthalimid und Methyljodid bei 100° (v. BR., H., M., *B.* 51, 275). *F*: 165°. Schwer löslich in Alkohol.

α, β -Diphthalimido-äthan, *N, N'*-Äthylen-di-phthalimid $C_{18}H_{12}O_4N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$ (*S.* 492). *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und Äthylendiamin beim Erhitzen im Rohr auf 250° oder bei längerem Kochen in Alkohol (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* 415, 22). Aus *N*-[β -Phthalimido-äthyl]-phthalimidin durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig (B., SCH.). Beim Kochen von *N, N'*-Äthylen-di-phthalimidin mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (B., SCH.). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). *F*: 232—233°; ziemlich schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (B., SCH.). — Liefert beim Kochen mit Kalilauge Äthylen-bis-phthalamidsäure (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2670 Anm.; B., SCH.).

***N*-[β -Phthalimido-äthyl]-phthalimidin, *N, N'*-Äthylen-phthalimidin-phthalimid** $C_8H_4O_2N_2 = C_8H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ < \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \begin{smallmatrix} CH_2 \\ < \\ CO \end{smallmatrix} C_6H_4$. *B.* Aus *N, N'*-Äthylen-di-phthalimidin durch Erwärmen mit 1,3 Mol Chromtrioxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* 415, 21). — Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 190—191°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser. — Liefert bei weiterer Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig *N, N'*-Äthylen-di-phthalimid. Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge *N*-[β -(2-Carboxy-benzamino)-äthyl]-phthalimidin (*S.* 292).

α -Benzolsulfamino- β -phthalimido-äthan, *N*-[β -Benzolsulfamino-äthyl]-phthalimid $C_{18}H_{14}O_4N_2S = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von *N*-[β -Brom-äthyl]-phthalimid mit dem Kaliumsalz des Benzolsulfamids auf 100° (JOHNSON, BAILEY, *Am. Soc.* 38, 2143). — Prismen (aus 50%iger Essigsäure). *F*: 175°.

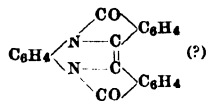
α -Benzylsulfamino- β -phthalimido-äthan, *N*-[β -Benzylsulfamino-äthyl]-phthalimid $C_{17}H_{16}O_4N_2S = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von *N*-[β -Brom-äthyl]-phthalimid mit dem Kaliumsalz des Benzylsulfonsäureamids auf 100° bis 110° (J., B., *Am. Soc.* 38, 2139). — Prismen (aus Eisessig). *F*: 175—176,5°. Löslich in Benzol, Chloroform, Methanol, Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

α -[Benzylsulfonyl-methyl-amino]- β -phthalimido-äthan, *N*-[β -(Benzylsulfonyl-methyl-amino)-äthyl]-phthalimid $C_{18}H_{18}O_4N_2S = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von *N*-[β -Benzylsulfamino-äthyl]-phthalimid mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (J., B., *Am. Soc.* 38, 2141). — Prismen. *F*: 177—178°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Methanol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° *N*-Methyl-äthylendiamin.

α, β -Diphthalimido- β -propyl-butan, *N, N'*-[β -Propyl-tetramethylen]-di-phthalimid $C_{22}H_{22}O_4N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 1,3-Dibrom-3-methyl-hexan mit 2 Mol Phthalimid-kalium auf 200° (LONGINOW, *J.* 46, 1095; *C.* 1915 I, 982). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 99—100°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180° 1-Amino-3-aminomethyl-hexan.

***N, N'*-o-Phenylen-di-phthalimid, *N, N'; N', N'*-Diphthalyl-o-phenylendiamin** $C_{22}H_{12}O_4N_2 = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NC_6H_4O_2$ (*S.* 494). *B.* Beim Schmelzen von 1 Mol o-Phenylendiamin mit ca. 3 Mol Phthalsäureanhydrid (LIEB, *M.* 39, 882). — Krystalle (aus Eisessig). *F*: 297° (unkorr.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig die Verbindung $C_{22}H_{14}O_4N_2$ oder $C_{22}H_{16}O_4N_2$ (*S.* 385).

Verbindung $C_{22}H_{14}O_4N_2$ oder $C_{22}H_{16}O_4N_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Prismen mit $1C_2H_4O_2$ (aus Eisessig), mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). Die Krystallflüssigkeit entweicht erst bei 200° ; schmilzt zwischen 274° und 278° (L., *M.* 39, 884). Leicht löslich in heißem Aceton und Methanol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol; 100 g siedender Eisessig lösen ca. 2 g. Leicht löslich in verd. Natronlauge, sehr schwer in heißem Ammoniak und Soda-Lösung. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht $1(CO)2;3,4(CO)$ -Dibenzoylen-1,4-dihydro-chinoxalin(?) (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3605).



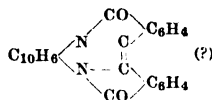
Verbindung $C_{22}H_{16}O_4N_2$ oder $C_{22}H_{18}O_4N_2$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung $C_{22}H_{14}O_4N_2$ oder $C_{22}H_{16}O_4N_2$ mit Dimethylsulfat und Natronlauge (L., *M.* 39, 886). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Benzol). Erweicht bei 170° unter Gasentwicklung, schmilzt unscharf bei 190° . Sehr schwer löslich in Benzol. Unlöslich in kalter Natronlauge.

N - [2-Phthalimido - benzyl] - phthalimidin $C_{22}H_{16}O_4N_2 =$

$C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$. *B.* Aus N-[2-Amino-benzyl]-phthalimidin und Phthalsäureanhydrid bei 170° (GABRIEL, *B.* 45, 723). — Tafeln und Schuppen (aus Alkohol). F: $204-205^\circ$.

1,2-Diphthalimido-naphthalin, N,N;N'.N'-Diphthalyl-naphthylendiamin-(1,2) $C_{26}H_{14}O_4N_2 = (C_8H_4O_2N)_2C_{10}H_6$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von 3—4 Tln. Phthalsäureanhydrid und 1 Tl. Naphthylendiamin-(1,2) im offenen Gefäß (LIEB, *M.* 39, 891). — Krystalle (aus Eisessig oder Essigester). F: 282° (unkorr.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig die Verbindung $C_{26}H_{16}O_4N_2$ oder $C_{26}H_{18}O_4N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{26}H_{16}O_4N_2$ oder $C_{26}H_{18}O_4N_2$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 265° rot und schmilzt bei $280-285^\circ$ (Zers.) (L., *M.* 39, 894). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht $1(CO)2;3,4(CO)$ -Dibenzoylen-1,4-dihydro-5,6-benzo-chinoxalin(?) (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3608).



4,4'-Diphthalimido-diphenyl, N,N;N'.N'-Diphthalyl-benzidin $C_{28}H_{16}O_4N_2 = [C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4]_2$ (S. 497). *B.* Durch Erhitzen von N,N'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-benzidin (CAIN, BRADY, *Soc.* 101, 2307). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 250° N,N'-[Diphenyl-(4,4')]-bis-[1,1,3,3-tetrachlor-isoindolin] (S. 94) (SIMONYI, *B.* 47, 2659). Zur Nitrierung vgl. SIMONYI, *B.* 47, 2659; HODGSON, *Soc.* 1926, 2384; vgl. a. den Artikel 2,3'-Dinitro-benzidin im *Hptw.* Bd. XIII, S. 236.

3,5,3',5'-Tetrabrom-4,4'-diphthalimido-diphenyl, N,N;N'.N'-Diphthalyl-3,5,3',5'-tetrabrom-benzidin $C_{28}H_{12}O_4N_2Br_4 = [C_8H_4O_2N \cdot C_6H_2Br_2]_2$. *B.* Aus N,N;N'.N'-Diphthalyl-benzidin und überschüssigem Brom im Rohr bei 180° (SIMONYI, *B.* 47, 2658). — Krystalle (aus Anilin). Schmilzt nicht bis 340° .

2,3'-Dinitro-4(oder 4')-amino-4(oder 4')-phthalimido-diphenyl, N,N(oder N'.N')-Phthalyl-2,3'-dinitro-benzidin $C_{26}H_{12}O_6N_4 = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2,3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) beim Kochen mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid in Wasser oder beim Erhitzen mit 2 Mol Phthalsäureanhydrid auf $140-150^\circ$ (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* 103, 2078). — Orangegelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: $297-298^\circ$.

2,3'-Dinitro-4,4'-diphthalimido-diphenyl, N,N;N'.N'-Diphthalyl-2,3'-dinitro-benzidin $C_{26}H_{12}O_6N_4 = [C_8H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2$. Über die Bildung beim Nitrieren von N,N;N'.N'-Diphthalyl-benzidin vgl. den Artikel 2,3'-Dinitro-benzidin im *Hptw.* Bd. XIII, S. 236. — Gelbliche Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 284° (C., C., M., *Soc.* 103, 2078 Anm.).

3,3'-Dinitro-4,4'-diphthalimido-diphenyl, N,N;N'.N'-Diphthalyl-3,3'-dinitro-benzidin $C_{26}H_{12}O_6N_4 = [C_8H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3,3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) mit Phthalsäureanhydrid auf $140-150^\circ$ (C., C., M., *Soc.* 103, 2078). Über die Bildung beim Nitrieren von N,N;N'.N'-Diphthalyl-benzidin vgl. den Artikel 2,3'-Dinitro-benzidin im *Hptw.* Bd. XIII, S. 236. — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 305° .

2,2'-Bis-phthalimidomethyl-diphenyl $C_{26}H_{20}O_4N_4 = [C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2,2'-Bis-brommethyl-diphenyl mit 2 Mol Phthalimid-kalium auf 150° (KENNER, *Soc.* 103, 627). — Prismen (aus Eisessig). F: 256° . — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° (nicht näher beschriebenes) 2,2'-Bis-aminomethyl-diphenyl.

4,4'-Diphthalimido-3,3'-dimethyl-diphenyl, N,N;N'.N'-Diphthalyl-o-tolidin $C_{30}H_{20}O_4N_2 = [C_8H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$ (S. 497). Beim Behandeln mit roter rauchender Salpetersäure und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Schwefelsäure auf 100° erhält

man *x*-Nitro-*o*-tolidin vom Schmelzpunkt 133—135°, 2.2' (oder 2.6')-Dinitro-*o*-tolidin vom Schmelzpunkt 205—206°, 2.2' (oder 2.6')-Dinitro-*o*-tolidin vom Zersetzungspunkt 284°, 5.6' (?) -Dinitro-*o*-tolidin und 6.6'-Dinitro-*o*-tolidin (CAIN, MICKLETHWAIT, *Soc.* 105, 1447; vgl. LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* 1928, 965). — Überführung von N,N;N',N'-Diphthalyl-*o*-tolidin in einen Schwefelfarbstoff: BAYER & Co., D.R.P. 293558; C. 1916 II, 441; *Frdl.* 13, 566.

N,N'-[β -Oxy-trimethylen]-di-phthalimid, β,β' -Diphthalimido-isopropylalkohol $C_{19}H_{14}O_6N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$ (S. 497). B. Aus N-[γ -Chlor- β -oxy-propyl]-phthalimid oder N-[γ -Brom- β -oxy-propyl]-phthalimid und Phthalimid-kalium bei 210° (GABRIEL, OHLE, B. 50, 821, 825). — F: 205°.

α,α' -Diphthalimido-aceton $C_{19}H_{12}O_6N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$ (S. 498). B. Beim Erhitzen von α' -Brom- α -phthalimido-aceton und Phthalimid-kalium auf ca. 170° (GABRIEL, B. 44, 1907). — Krystalle (aus Eisessig). F: 266—268°.

N-[4-Acetamino-phenacyl]-phthalimid, 4-Acetamino- ω -phthalimido-acetophenon $C_{18}H_{14}O_6N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus ω -Chlor-4-acetamino-acetophenon und Phthalimid-kalium beim Erhitzen auf 150—160° oder beim Kochen in Alkohol (KUNCKELL, C. 1912 I, 135). — Krystalle (aus Alkohol). F: 277°. Unlöslich in Äther und Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Eisessig.

α,α' -Diphthalimido-adipinsäure $C_{22}H_{16}O_8N_2 = [C_8H_4O_2N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2]_2$. B. Aus α,α' -Diphthalimido-adipinsäurediäthylester (s. u.) beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge oder mit Bromwasserstoff-Eisessig (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* 103, 273). — Gelbliches Krystallpulver (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 270°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit 50%iger Kalilauge α,α' -Bis-[2-carboxy-benzamino]-adipinsäure.

Diäthylester $C_{26}H_{24}O_8N_2 = [C_8H_4O_2N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2]_2$. B. Aus α,α' -Dibrom-adipinsäurediäthylester und Phthalimid-kalium in siedendem Xylol (St., W., *Soc.* 103, 273). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Kp_{10} : 200—210°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff.

Phthalimido-[γ -cyanamino-propyl]-malonsäure $C_{15}H_{13}O_6N_3 = C_8H_4O_2N \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CN$. B. Aus dem nachfolgenden Diäthylester beim Behandeln mit 0,4*n*-Bariumhydroxyd-Lösung (SÖRENSEN, HÖYRUP, ANDERSEN, H. 76, 93). — Harte Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer in Äther und Benzol. — $Ba_2(C_{15}H_{10}O_6N_3)_2$. Nadelchen.

Diäthylester $C_{19}H_{11}O_6N_3 = C_8H_4O_2N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CN$. B. Man erhitzt das Natriumsalz des Phthalimido-malonsäure-diäthylesters mit überschüssigem Trimethylenbromid und setzt den entstandenen, nicht in reinem Zustand isolierten Phthalimido-[γ -brom-propyl]-malonsäure-diäthylester mit Natrium-cyanamid in Toluol bei 105—120° um (S., H., A., H. 76, 89). — Krystalle (aus Alkohol). F: 191° (MAQUENNEScher Block); unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther (S., H., A.). Verhält sich beim Titrieren mit Barytwasser wie eine einbasische Säure (S., H., A.). — Liefert beim Behandeln mit konz. Ammoniak das Äthylesteramid (s. u.) (S., H., A.; vgl. a. S., B. 43, 644). Beim Schütteln mit Barytwasser entsteht die freie Säure (S., H., A.).

Monoamid $C_{15}H_{14}O_6N_4 = C_8H_4O_2N \cdot C(CO_2H)(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CN$. B. Beim Behandeln des Äthylester-amids (s. u.) mit 0,4 *n*-Barytwasser (S., H., A., H. 76, 92). — Krystalle. Verhält sich beim Titrieren mit Barytwasser wie eine zweibasische Säure.

Äthylester-amid $C_{17}H_{15}O_6N_4 = C_8H_4O_2N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CN$. B. Beim Stehenlassen des Diäthylesters (s. o.) mit konz. Ammoniak bei Zimmertemperatur (S., H., A., H. 76, 91). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Verhält sich beim Titrieren mit Barytwasser wie eine einbasische Säure.

Bis-phthalimidocetyl-malonsäurediäthylester, Bis-phthalylglycyl-malonsäurediäthylester $C_{17}H_{22}O_{10}N_2 = (C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus Phthalylglycylchlorid und Natrium-malonester in Benzol (GABRIEL, B. 47, 2919, 2920; vgl. WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE, *Soc.* 103, 1860). Aus Phthalylglycylchlorid und dem Natriumsalz des Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylesters in siedendem Benzol (G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (W., St., A.), 118—119° (G.). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumäthylat-Lösung Phthalylglycyl-malonsäure-diäthylester (G.).

h) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit heterocyclischen Verbindungen.

Phthalimido - piperonyl - malonsäure - diäthylester $C_{23}H_{21}O_5N =$

$C_6H_4O_2N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot \langle \overset{O}{\parallel} \rangle CH_2$. B. Aus dem Kaliumsalz des Phthalimido-malonsäure-diäthylesters und Piperonylbromid in heißem Xylol (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* 105, 1154). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 89°. — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser [2-Carboxy-benzamino]-piperonyl-malonsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 793).

i) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit Wasserstoffperoxyd.

N-Oxy-phthalimid, N.N-Phthalyl-hydroxylamin $C_8H_5O_3N = C_6H_4 \cdot \langle \overset{CO}{\parallel} \rangle N \cdot OH$

oder Monoxim des Phthalsäureanhydrids, 3 - Oximino - phthalid $C_8H_5O_3N = C_6H_4 \cdot \langle \overset{CO}{\parallel} C(N \cdot OH) \rangle O$. „Phthaloxim“ (S. 500). Existiert in zwei Formen (ORNDORFF, PRATT, *Am.* 47, 93). — Farblose Form. Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Monoklin (GILL, *Am.* 47, 95). Schmilzt bei schnellem Erhitzen im geschlossenen Röhrchen bei 220° bis 226° (unkorr.; Zers.) (O., PR.). n_D : 1,522 (GILL). Absorptionsspektrum in Alkohol: O., PR.; in verschiedenen anderen Lösungsmitteln: PR., GIBBS, *C.* 1914 I, 539. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther (O., PR.); Löslichkeit in Benzol bei 5°: 0,33 g/l (SIDGWICK, *Soc.* 107, 677). Geht beim Kochen mit Eisessig oder anderen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln in die gelbe Form über; verändert sich nicht bei gelindem Erwärmen in festem Zustand, beim Kochen mit Xylol oder beim Belichten mit Sonnenlicht (O., PR.). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid das Acetat der farblosen Form (O., PR.). — Gelbe Form. Monoklin (GILL). Schmilzt bei der gleichen Temperatur wie die farblose Form; n_D : 1,529 (GILL). Absorptionsspektrum in Alkohol: O., PR.; PR., *C.* 1914 II, 473; in Schwefelsäure: PR.; in verschiedenen anderen Lösungsmitteln: PR., GIBBS. Beim Behandeln mit Acetanhydrid erhält man bei Zimmertemperatur das Acetat der gelben Form, in der Siedehitze das Acetat der farblosen Form (O., PR.). — Beide Formen geben beim Erhitzen auf 110° Phthalsäureanhydrid und liefern beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure oder mit Zinkstaub und Salzsäure Phthalsäure (O., PR.). Beim Kochen mit Phosphorpentasulfid in Xylol entsteht Thiophthaloxim (S. 398) (PR., BRILL, *C.* 1915 I, 834). — Die beiden Formen liefern 2 Reihen von Salzen, die nach ihren physikalischen Eigenschaften nicht unterscheidbar sind, beim Ansäuern jedoch die Form, aus der sie jeweils entstanden sind, zurückliefern (O., PR.). — $NH_4C_8H_5O_3N$. Rote Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch(?) (GILL). Lichtabsorption der Krystalle des Ammoniumsalzes der farblosen Form: PR., GIBBS. Verliert beim Aufbewahren an der Luft langsam Ammoniak (O., PR.). — $NaC_8H_5O_3N + C_8H_5O_3N$. Orangefarbene Nadeln. Triklin (GILL). Lichtabsorption der Krystalle des sauren Natriumsalzes der farblosen Form: PR., GIBBS. Schwer löslich in kaltem Wasser unter geringer Hydrolyse; geht beim Erwärmen mit Lösungsmitteln in das neutrale Natriumsalz über (O., PR.). — $NaC_8H_5O_3N$. Rote Plättchen. Rhombisch(?) (GILL). Leicht löslich in Wasser (O., PR.). 100 cm³ Alkohol lösen bei 30° ca. 0,008 g (PR., GIBBS). Lichtabsorption der Krystalle des Natriumsalzes der farblosen Form: PR., GIBBS. — $KC_8H_5O_3N + C_8H_5O_3N$. Orangefarbene Nadeln. Rhombisch(?) (GILL). Schwer löslich in Wasser (O., PR.). 100 cm³ Alkohol lösen bei 30° ca. 0,06 g (PR., GIBBS). — $AgC_8H_5O_3N$. Rote Plättchen. Rhombisch(?) (GILL).

Methyläther $C_9H_7O_3N = C_6H_4O_2N \cdot O \cdot CH_3$. — Farblose Form. B. Aus dem Silbersalz der farblosen Form des Phthaloxims und Methyljodid in Äther (PRATT, GIBBS, *C.* 1914 I, 540). Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (unkorr.). — Gelbliche Form. B. Entsteht analog aus dem Silbersalz der gelben Form des Phthaloxims und Methyljodid in Äther (PR., G.). Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (unkorr.).

Äthyläther $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4O_2N \cdot O \cdot C_2H_5$. — Farblose Form (S. 501). Prismen. F: 95—100° (unkorr.) (ORNDORFF, PRATT, *Am.* 47, 113). — Gelbe Form. B. Aus dem Silbersalz der gelben Form des Phthaloxims und Äthyljodid in Äther (O., PR.). Citronengelbe Krystalle. Rhombisch (GILL, *Am.* 47, 114). F: 95—100° (unkorr.) (O., PR.). Lichtabsorption der Krystalle: PR., GIBBS, *C.* 1914 I, 540.

Acetat $C_{10}H_7O_4N = C_6H_4O_2N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. — Farblose Form (S. 501). B. Entsteht aus der farblosen wie auch aus der gelben Form des Phthaloxims beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (ORNDORFF, PRATT, *Am.* 47, 109). Prismen (aus Benzol oder Alkohol). Monoklin (STRAUSS). F: 183—185° (unkorr.). Liefert beim Verseifen mit wäBrig-alkoholischer Kalilauge Phthalmonohydroxamsäure und Anthranilsäure. Beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung oder alkoh. Ammoniak entsteht die farblose Form des Phthaloxims. — Gelbliche Form. B. Bei mehrtägigem Behandeln der gelben Form des Phthaloxims mit Acetanhydrid

bei Zimmertemperatur (O., Pr.). Gelbliche Krystalle (aus Benzol). Krystallographisches: GILL. F: 183–185° (unkorr.). Liefert beim Verseifen mit alkoh. Ammoniak die gelbe Form des Phthaloxims.

Benzoat $C_{15}H_9O_4N = C_6H_5O_2N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. — Farblose Form (S. 501). B. Aus dem Silbersalz oder einem Alkalisalz der farblosen Form des Phthaloxims und Benzoylchlorid (PRATT, GIBBS, C. 1914 I, 540). Säulen (aus Alkohol). F: 171,5° (unkorr.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: PR., G. — Gelbliche Form. B. Entsteht analog aus dem Silbersalz oder einem Alkalisalz der gelben Form des Phthaloxims und Benzoylchlorid (Pr., G.). Gelbliche Säulen (aus Alkohol). F: 171,5° (unkorr.).

k) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit HOCl und HOBr.

N-Chlor-phthalimid, Phthal-chlorimid $C_8H_4O_2NCl$ (S. 501). Krystallisiert aus Chloroform oder Aceton in zwei enantiomorphen, rhombisch-bisphenoidischen Formen (DRUGMAN, Z. Kr. 53, 288; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 714).

N-Brom-phthalimid, Phthal-bromimid $C_8H_4O_2NBr$ (S. 501). Liefert beim Behandeln mit Natrium-malonester in Benzol oder Äther Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester und Phthalimid, in Alkohol + Äther Phthalimido-malonsäurediäthylester (SCHEIBER, HAUN, B. 47, 3338). Gibt mit Natrium-cyanessigester in Benzol oder Äther Phthalimid, 1.2.3-Tricyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester (vgl. Ergw. Bd. IX, S. 441 Anm.) und die Verbindung $C_{12}H_{10}O_8N$ (Ergw. Bd. II, S. 255) (SCH., H.). Bei der Umsetzung mit Natrium-acetessigester in Benzol oder Äther entstehen α -Phthalimido-acetessigsäureäthylester, Phthalimid und α,α' -Diacetyl-bernsteinsäurediäthylester (SCH., H.).

l) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kupplung mit Hydroxylamin.

N - Anilino - phthalimid, N - Phenyl - N'N' - phthalyl - hydrazin, β,β - Phthalyl-phenylhydrazin $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$ (S. 502). B. Aus Phthalylmalonsäurediäthylester und Phenylhydrazin in Eisessig unter Kühlung (SCHEIBER, A. 389, 152). Beim Erhitzen von Phthalylglycin mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (SCH., B. 46, 1103). — Gelbe Form. Monoklin prismatisch (BARKER, Soc. 99, 2257). F: 184° (CHATTAWAY, WÜNSCH, Soc. 99, 2258). D₄: 1,356 (B.). Löslichkeit in Alkohol zwischen 5° (0,44%) und 35° (1,26%) und Löslichkeit in Chloroform, Aceton, Essigester und Benzol bei verschiedenen Temperaturen: CH., LAMBERT, Soc. 107, 1776, 1781; vgl. a. SIDGWICK, Soc. 107, 675. Der Umwandlungspunkt der beiden Formen liegt bei 9,5° (CH., L.). — Blaßgelbe (farblose) Form. Rhombisch bipyramidal (B.). D₄: 1,354 (B.). Löslichkeit in Alkohol zwischen 5° (0,43%) und 35° (1,31%) und Löslichkeit in Chloroform, Aceton, Essigester und Benzol bei verschiedenen Temperaturen: CH., L.; vgl. a. S. — Liefert beim Erhitzen auf 346° Phthal-anil, Stickstoff, Ammoniak und geringe Mengen Phthalimid (CH., CUMMING, WILSON, Soc. 99, 1950).

N - [2 - Chlor - anilino] - phthalimid, β,β - Phthalyl - 2 - chlor - phenylhydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. B. Aus 2-Chlor-phenylhydrazin und Phthalsäureanhydrid bei 100° (CHATTAWAY, VONDERWAHL, Soc. 107, 1504). — Blaßgelbe Tafeln. F: 221°. Schwer löslich in siedendem Toluol und Eisessig.

N - [3 - Chlor - anilino] - phthalimid, β,β - Phthalyl - 3 - chlor - phenylhydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (CH., V., Soc. 107, 1505). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 180°.

N - [4 - Chlor - anilino] - phthalimid, β,β - Phthalyl - 4 - chlor - phenylhydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., WÜNSCH, Soc. 99, 2261). — Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Toluol). F: 191°.

N - [2.4 - Dichlor - anilino] - phthalimid, β,β - Phthalyl - 2.4 - dichlor - phenylhydrazin $C_{14}H_7O_2N_2Cl_2 = C_6H_2O_2N \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_2$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1506). — Blaßgelbe Prismen. F: 206°.

N - [2.4.6 - Trichlor - anilino] - phthalimid, β,β - Phthalyl - 2.4.6 - trichlor - phenylhydrazin $C_{14}H_5O_2N_2Cl_3 = C_6H_2O_2N \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_3$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1508). — Fast farblose Prismen. F: 191°.

N - [2 - Brom - anilino] - phthalimid, β,β - Phthalyl - 2 - brom - phenylhydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Br = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1504). — Blaßgelbe Tafeln. F: 212°.

N - [3 - Brom - anilino] - phthalimid, β,β - Phthalyl - 3 - brom - phenylhydrazin $C_{14}H_9O_2N_2Br = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1505). — Blaßgelbe Prismen. F: 208°.

N-[4-Brom-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-4-brom-phenylhydrazin $C_{14}H_{10}O_2N_2Br = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3Br$ (S. 502). B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Brom-phenylhydrazin in Alkohol (SCHEIBER, A. 389, 152) oder ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (CHATTAWAY, WÜNSCH, Soc. 99, 2260). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol oder Toluol). Monoklin (BARKER, Soc. 99, 2260). D₄²⁰: 1,682 (B.). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (CH., W.). — Liefert beim Erhitzen auf ca. 340° N-[4-Brom-phenyl]-phthalimid (CH., CUMMING, WILSDON, Soc. 99, 1951).

N-[4-Chlor-2-brom-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-4-chlor-2-brom-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2ClBr = C_6H_3O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3ClBr$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CHATTAWAY, VONDERWAHL, Soc. 107, 1506). — Bläugelbe Prismen. F: 211°.

N-[2-Chlor-4-brom-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-2-chlor-4-brom-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2ClBr = C_6H_3O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3ClBr$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1506). — Bläugelbe Prismen. F: 210°.

N-[4,6-Dichlor-2-brom-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-4,6-dichlor-2-brom-phenylhydrazin $C_{14}H_6O_2N_2Cl_2Br = C_6H_2O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2Br$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1508). — Bläugelbe Prismen. F: 193°.

N-[2,6-Dichlor-4-brom-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-2,6-dichlor-4-brom-phenylhydrazin $C_{14}H_6O_2N_2Cl_2Br = C_6H_2O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2Br$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1508). — Bläugelbe Tafeln. F: 188°.

N-[2,4-Dibrom-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-2,4-dibrom-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1506). — Bläugelbe Prismen. F: 224°.

N-[2,6-Dibrom-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-2,6-dibrom-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1505). — Krystallisiert aus heißem Toluol in blaßgelben Prismen vom Schmelzpunkt 203°, die sich beim Aufbewahren in der Mutterlauge bei Zimmertemperatur in farblose Tafeln umwandeln; diese sintern bei 190° unter Übergang in die gelbe Form. Schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Eisessig.

N-[3,4-Dibrom-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-3,4-dibrom-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1506). — Bläugelbe Nadeln. F: 206°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Eisessig und Toluol mit blaßgelber Farbe.

N-[3,5-Dibrom-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-3,5-dibrom-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1506). — Bläugelbe Prismen. F: 268°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, schwer in siedendem Eisessig und Toluol mit blaßgelber Farbe.

N-[6-Chlor-2,4-dibrom-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-6-chlor-2,4-dibrom-phenylhydrazin $C_{14}H_7O_2N_2ClBr_2 = C_6H_3O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3ClBr_2$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1508). — Bläugelbe Tafeln. F: 195°.

N-[4-Chlor-2,6-dibrom-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-4-chlor-2,6-dibrom-phenylhydrazin $C_{14}H_7O_2N_2ClBr_2 = C_6H_3O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3ClBr_2$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1508). — Bläugelbe Prismen. F: 217°.

N-[2,4,6-Tribrom-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-2,4,6-tribrom-phenylhydrazin $C_{14}H_6O_2N_2Br_3 = C_6H_3O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3Br_3$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1508). — Bläugelbe Prismen. F: 205°.

N-[2-Jod-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-2-jod-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2I = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4I$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1505). — Fast farblose Nadeln oder gelbe Tafeln (aus Toluol). F: 144–145°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, Alkohol und Toluol. Beide Formen geben tiefgelbe Lösungen.

N-[3-Jod-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-3-jod-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2I = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4I$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1505). — Gelbe Prismen. F: 232°.

N-[4-Jod-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-4-jod-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_2N_2I = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4I$. B. Analog N-[2-Chlor-anilino]-phthalimid (CH., V., Soc. 107, 1505). — Gelbe Prismen. F: 193,5°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Toluol.

N-[4-Nitro-anilino]-phthalimid, β,β -Phthalyl-4-nitro-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_4N_3 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (S. 503). B. Bei mehrstündigem Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol (SCHEIBER, A. 389, 151). — F: 247°.

N-Methylanilino-phthalimid, β,β -Phthalyl- α -methyl-phenylhydrazin $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. B. Aus Phthalsäureanhydrid und N-Methyl-N-phenyl-

hydrazin auf dem Wasserbad (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* 99, 2261). — Existiert in 2 Formen: Orangefarbene Form. Prismen (aus heißem Alkohol oder Toluol). Triklin pinakoidal (BARKER, *Soc.* 99, 2262; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 172). $F: 127^\circ$ (CH., W.). $D_4^{25}: 1,352$ (CH., W.; B.). Löslichkeit in Alkohol zwischen 5° (0,91%) und 35° (3,21%) und Löslichkeit in Methanol bei 30° (5,03%); CH., LAMBERT, *Soc.* 107, 1779, 1781. Löslichkeit in Benzol bei 5° : SIDGWICK, *Soc.* 107, 675. Die Kristalle der orangefarbenen Form gehen beim Verweilen in der alkoh. Mutterlauge bei Zimmertemperatur in die blaßgelbe Form über (CH., W.). Der Umwandlungspunkt liegt bei $55,1^\circ$ (dilatometrisch bestimmt) (CH., L.). — Blaßgelbe Form. Krystalle (aus kaltem Alkohol). Monoklin prismatisch (B.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 171). Geht dicht oberhalb 100° in die orangefarbene Form über; $D_4^{25}: 1,327$ (B.). Löslichkeit in Alkohol zwischen 5° (0,71%) und 35° (2,92%) und Löslichkeit in Methanol bei 30° (4,55%); CH., L. Löslichkeit in Benzol: S.

N-o-Toluidino-phthalimid, β, β -Phthalyl-o-tolylhydrazin $C_{11}H_{11}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus Phthalsäureanhydrid und o-Tolylhydrazin auf dem Wasserbad (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* 99, 2260). — Orangefarbene Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BARKER, *Soc.* 99, 2260; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 171). $F: 198^\circ$ (CH., W.). $D_4^{25}: 1,383$ (B.). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (CH., W.). — Liefert beim Erhitzen auf 360° N-o-Tolyl-phthalimid (CH., CUMMING, WILSDON, *Soc.* 99, 1952).

N-[4-Brom-2-methyl-anilino]-phthalimid, β, β -Phthalyl-4-brom-2-methyl-phenylhydrazin $C_{15}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Brom-2-methyl-phenylhydrazin (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* 109, 587). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). $F: 194^\circ$. Schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig.

N-[4,6-Dibrom-2-methyl-anilino]-phthalimid, β, β -Phthalyl-4,6-dibrom-2-methyl-phenylhydrazin $C_{15}H_9O_2N_2Br_2 = C_6H_3O_2N \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit (nicht näher beschriebenen) 4,6-Dibrom-2-methyl-phenylhydrazin (CHATTAWAY, VONDERWAHL, *Soc.* 107, 1509). — Prismen. $F: 236^\circ$. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Eisessig und Phenol mit blaßgelber Farbe.

N-p-Toluidino-phthalimid, β, β -Phthalyl-p-tolylhydrazin $C_{11}H_{11}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus Phthalsäureanhydrid und p-Tolylhydrazin auf dem Wasserbad (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* 99, 2259). — Orangefarbene Prismen. Monoklin prismatisch (BARKER, *Soc.* 99, 2259; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 171). $F: 196^\circ$ (CH., W.). $D_4^{25}: 1,319$ (B.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Toluol und Eisessig (CH., W.). — Liefert beim Erhitzen auf 360° N-p-Tolylphthalimid (CH., CUMMING, WILSDON, *Soc.* 99, 1951).

N-[2-Brom-4-methyl-anilino]-phthalimid, β, β -Phthalyl-2-brom-4-methyl-phenylhydrazin $C_{15}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. B. Aus Phthalsäureanhydrid und 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin beim Erwärmen (CHATTAWAY, HODGSON, *Soc.* 109, 587). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). $F: 162^\circ$.

N-[2,6-Dibrom-4-methyl-anilino]-phthalimid, β, β -Phthalyl-2,6-dibrom-4-methyl-phenylhydrazin $C_{15}H_9O_2N_2Br_2 = C_6H_3O_2N \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_3$. B. Aus Phthalsäureanhydrid und (nicht näher beschriebenen) 2,6-Dibrom-4-methyl-phenylhydrazin beim Erwärmen (CHATTAWAY, VONDERWAHL, *Soc.* 107, 1509). — Blaßgelbe lange Nadeln (aus Eisessig), die sich beim Verweilen in der Mutterlauge bei Zimmertemperatur in blaßgelbe kurze Prismen umwandeln. $F: 190^\circ$.

N-Benzylanilino-phthalimid, N-Phenyl-N'-benzyl-N'-N'-phthalyl-hydrazin $C_{21}H_{19}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Phthalsäureanhydrid und N-Phenyl-N'-benzyl-hydrazin auf dem Wasserbad (CHATTAWAY, WÜNSCH, *Soc.* 99, 2264). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BARKER; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 312). $F: 132^\circ$ (CH., W.). $D_4^{25}: 1,240$ (B.).

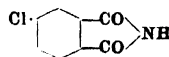
N- α -Naphthylamino-phthalimid, β, β -Phthalyl-[α -naphthylhydrazin] $C_{18}H_{13}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Aus Phthalsäureanhydrid und α -Naphthylhydrazin auf dem Wasserbad (CH., W., *Soc.* 99, 2265). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). $F: 221^\circ$.

N- β -Naphthylamino-phthalimid, β, β -Phthalyl-[β -naphthylhydrazin] $C_{18}H_{13}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Aus Phthalsäureanhydrid und β -Naphthylhydrazin auf dem Wasserbad (CH., W., *Soc.* 99, 2265). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). $F: 184^\circ$.

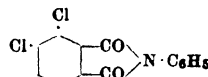
N-[β -Phenoxy-äthylamino]-phthalimid, N-[β -Phenoxy-äthyl]-N'-N'-phthalyl-hydrazin $C_{20}H_{17}O_3N_2 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. B. Aus [β -Phenoxy-äthyl]-hydrazin und Phthalsäureanhydrid in siedendem Alkohol (GABRIEL, *B.* 47, 3030). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). $F: 177-179^\circ$.

Substitutionsprodukte des Phthalimids.

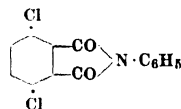
[4-Chlor-phthalsäure]-imid $C_8H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel (S. 503). Liefert beim Erhitzen auf 500° eine geringe Menge 4-Chlor-benzonitril (H. MEYER, HOFMANN, *M.* 38, 350).



[3,4-Dichlor-phthalsäure]-anil $C_{14}H_7O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von [3,4-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 216). — Existiert in zwei Formen: Gelbliche Nadeln (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt ca. 174° (korr.) und farblose Prismen vom Schmelzpunkt 182 — $182,5^\circ$ (korr.). Die niedriger-schmelzende Form wandelt sich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt sowie bei längerer Berührung mit Eisessig in die höherschmelzende Form um. Löslich in Benzol und Essig-ester. 1 g löst sich in 3 cm³ siedendem Eisessig und in ca. 100 cm³ siedendem Alkohol.



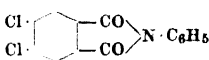
[3,6-Dichlor-phthalsäure]-anil $C_{14}H_7O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel (S. 504). B. {Beim Erhitzen des Anilinsalzes der 3,6-Dichlor-phthalsäure ... B. 33, 2021; vgl. TINGLE, BATES, *Am. Soc.* 32, 1324}. Beim Erhitzen von 3,6-Dichlor-phthalsäure-monoanilid mit 50%igem Alkohol (T., B.). Beim Erhitzen von [3,6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 217). — Hellgelbe Blätter (aus Eisessig). F: 197 — 198° (korr.) (P., P.), 201° (T., B.). 1 g löst sich in 5 cm³ siedendem Eis-essig (P., P.). — Liefert beim Kochen mit verd. Kalilauge 3,6-Dichlor-phthalsäure-mono-anilid (T., B.).



N,N;N',N'-Bis-[3,6-dichlor-phthalyl]-2,3'-dinitro-benzidin $C_{28}H_{10}O_8N_4Cl_4 = C_6H_2Cl_2 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N \begin{smallmatrix} CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{smallmatrix} C_6H_2Cl_2$. B. Beim Erhitzen von [3,6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit 2,3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) auf 100° bis 135° (CAYN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* 103, 2079). — Graugelb. F: 191 — 192° . Löslich in Benzol.

N,N;N',N'-Bis-[3,6-dichlor-phthalyl]-3,3'-dinitro-benzidin $C_{28}H_{10}O_8N_4Cl_4 = C_6H_2Cl_2 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N \begin{smallmatrix} CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{smallmatrix} C_6H_2Cl_2$. B. Beim Erhitzen von [3,6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit 3,3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) auf 150 — 160° (CAYN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* 103, 2079). — Gelblichgrauer Niederschlag (aus Alkohol + Benzol). F: 205° .

[4,5-Dichlor-phthalsäure]-anil $C_{14}H_7O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von [4,5-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 218). — F: $212,5^\circ$ bis 213° (korr.). 1 g löst sich in 15 cm³ siedendem Eisessig.



Tetrachlorphthalsäure-imid $C_8HO_2NCl_4 = C_6Cl_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} NH$ (S. 505). B. Bei kurzem Erwärmen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit Formamid (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 205). — Blätter (aus Eisessig). F: 338 — 339° (korr.) (PR., PE.). Leicht löslich in Pyridin, löslich in Nitrobenzol; 1 g löst sich in 100 cm³ siedendem Eisessig (PR., PE.). — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Formamid eine rote, grün fluoreszierende Lösung, aus der man beim Kochen mit Wasser eine kristallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 313° (korr.) erhält (PR., PE.). — Löst sich in Durol und o-Kresol-methyläther mit grünstichig gelber Farbe, in 2,4,5,2',4',5'-Hexamethyl-stilben mit orangegelber, in Dimethylanilin mit orangeroter Farbe (PFEIFFER, BÖTTLER, *B.* 51, 1827).

Tetrachlorphthalsäure-anil $C_{14}H_5O_2NCl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot C_6H_5$ (S. 505). B. {Beim Erhitzen des Anilinsalzes der Tetrachlorphthalsäure ... B. 32, 1994; vgl. TINGLE, BATES, *Am. Soc.* 32, 1325}. Aus Tetrachlorphthalsäure-monoanilid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 216) beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen sowie beim Kochen mit 50%igem Alkohol (T., B., *Am. Soc.* 32, 1326). Aus dem Anilinsalz des Tetrachlorphthalsäure-monoanilids beim Auflösen in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 207). Beim Zufügen von Anilin zu einer siedenden Lösung von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid in Eisessig (P., P.). — Fast farblose Blättchen (aus Eisessig). F: 274 — 275° (korr.) (P., P.). Löslich in Essigester, Aceton, Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther (P., P.). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge Tetrachlorphthalsäure-monoanilid (T., F.). — Die Lösungen in Dimethylanilin, Dimethyl-o-toluidin und Dimethyl-p-toluidin sind rot (P., P.).

Tetrachlorphthalsäure-[2-nitro-anil] $C_{14}H_4O_4N_2Cl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Beim Kochen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit o-Nitranilin in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 211). — Farblose Blätter (aus Benzol oder Xylol). F: 272 — 273° (korr.). Leicht

löslich in Eisessig, schwer in Essigester, fast unlöslich in Alkohol. 1 g löst sich in 40 cm³ siedendem Benzol oder in 12 cm³ siedendem Xylol.

Tetrachlorphthalsäure-[3-nitro-anil] $C_{14}H_4O_4N_2Cl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 211). — Blätter (aus Eisessig und Xylol). F: 300—301,5° (korr.). 1 g löst sich in 150 cm³ siedender Essigsäure oder in 50 cm³ siedendem Xylol.

Tetrachlorphthalsäure-[4-nitro-anil] $C_{14}H_4O_4N_2Cl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog dem 2-Nitro-anil (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 211). — Nadeln (aus Benzol). F: 292° bis 297° (korr.). 1 g löst sich in 100 cm³ siedendem Benzol.

Tetrachlorphthalsäure-o-tolylimid $C_{15}H_7O_2NCl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem 2-Nitro-anil (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 208). — Blättchen (aus Eisessig). F: 232° bis 236,5° (korr.). 1 g löst sich in 40 cm³ siedendem Eisessig.

Tetrachlorphthalsäure-m-tolylimid $C_{15}H_7O_2NCl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem 2-Nitro-anil (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 208). — Blättchen. F: 245,5—246,5° (korr.). 1 g löst sich in 80 cm³ siedendem Eisessig.

Tetrachlorphthalsäure-p-tolylimid $C_{15}H_7O_2NCl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem 2-Nitro-anil (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 208). — Existiert in 2 Formen: Farblose Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol) vom Schmelzpunkt 207° (korr.) und gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol) vom Schmelzpunkt 214—215° (korr.). Die farblose Form wandelt sich beim Schmelzen in die gelbe Form um. — Gibt mit Benzol, Xylol, Nitrobenzol und Dimethylanilin farbige unbeständige Additionsprodukte; in trockenem Zustande reagiert mit den Dämpfen dieser Lösungsmittel nur die gelbe Form.

Tetrachlorphthalsäure-β-naphthylimid $C_{18}H_7O_2NCl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäure-mono-β-naphthylamid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 540) auf 260—270° (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* 32, 1327). — Krystalle. F: 287°. Löslich in Aceton, Alkohol und Essigester. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge das Ausgangsmaterial zurück.

Tetrachlorphthalsäure-[4-oxy-anil] $C_{14}H_5O_3NCl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit 4-Amino-phenol in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 211). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 305—307° (korr.). 1 g löst sich in 100 cm³ siedendem Eisessig oder in 120 cm³ siedendem Xylol.

Tetrachlorphthalsäure-[4-acetamino-anil] $C_{16}H_9O_3N_2Cl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 212). — Gelbliche Krystalle und farblose Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 339° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Pyridin. 1 g löst sich in 100 cm³ siedendem Eisessig.

N.N (oder N'.N') - Tetrachlorphthalyl - 2.3' - dinitro - benzidin $C_{20}H_5O_6N_4Cl_4 = C_6Cl_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ >N \end{smallmatrix} \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit 2.3'-Dinitro-benzidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 68) auf 100—130° (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* 103, 2079). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 312°.

N.N - Tetrachlorphthalyl - 3.3' - dinitro - benzidin $C_{20}H_5O_6N_4Cl_4 = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ >N \end{smallmatrix} \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* 103, 2079). — Gelbliche Nadeln. Ist bei 310° noch nicht geschmolzen.

N-Oxy-[tetrachlorphthalsäure-imid], N.N-Tetrachlorphthalyl-hydroxylamin $C_8HO_3NCl_4 = C_6Cl_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ >N \end{smallmatrix} \cdot OH$ oder **Monoxim des Tetrachlorphthalsäure-anhydrids** $C_8HO_3NCl_4 = C_6Cl_4 \cdot \begin{smallmatrix} (N \cdot OH) \\ >CO \end{smallmatrix} \cdot O$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlorphthalmonohydroxamsäure (Ergw. Bd. IX, S. 366) (ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* 48, 496; vgl. PRATT, MILLER, *Am. Soc.* 40, 409). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 254° (korr.) (O., N.). — Gibt mit Alkalien wasserunlösliche Alkalisalze, die durch heiße konzentrierte Alkalien in die entsprechenden Salze der Tetrachlorphthalsäure übergeführt werden (O., N.). — $NaC_8O_3NCl_4$. Dunkelrote Krystalle (O., N.). — $AgC_8O_3NCl_4$. Roter Niederschlag (P., M.).

Methyläther $C_9H_5O_3NCl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des N.N-Tetrachlorphthalyl-hydroxylamins durch Erwärmen mit Methyljodid in Äther (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* 40, 410). — Blätter (aus Alkohol). F: 206° (korr.).

Äthyläther $C_{10}H_7O_3NCl_4 = C_8O_2Cl_4N \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* 40, 410). — Nadeln (aus Methanol oder Alkohol), Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 160° (korr.). Leicht löslich in siedendem Methanol und Alkohol.

Isopropyläther $C_{11}H_7O_2NCl_4 = C_6O_2Cl_4N \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* 40, 410). — Tafeln oder Prismen (aus Chloroform + Methanol). *F:* 146° (korr.). Sehr leicht löslich in siedendem Chloroform.

Isoamyläther $C_{13}H_{11}O_2NCl_4 = C_6O_2Cl_4N \cdot O \cdot C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* 40, 411). — Haarförmige Krystalle (aus Chloroform + Alkohol), die sich allmählich in Prismen verwandeln. *F:* 244° (korr.).

Allyläther $C_{11}H_9O_2NCl_4 = C_6O_2Cl_4N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$. *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* 40, 411). — Prismen oder haarförmige Krystalle (aus Chloroform + Eisessig). *F:* 186° (korr.).

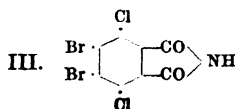
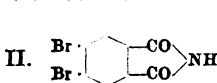
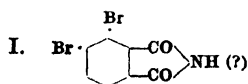
Benzyläther $C_{11}H_9O_2NCl_4 = C_6O_2Cl_4N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des N.N-Tetrachlorphthalyl-hydroxylamins beim Kochen mit Benzylchlorid (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* 40, 411). — Krystalle (aus Aceton und Alkohol). *F:* 186° (korr.).

Acetat $C_{10}H_5O_4NCl_4 = C_6O_2Cl_4N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Tetrachlorphthalmonohydroxamsäure (ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* 48, 498) oder N.N-Tetrachlorphthalyl-hydroxylamin (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* 40, 411) mit Acetanhydrid. — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Äther). *F:* 176° (korr.) (O., N.), 179,5° (korr.) (P., M.). Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in heißem absolutem Alkohol (O., N.). — Wird schon durch kalten 95%igen Alkohol verseift (O., N.).

Benzoat $C_{15}H_5O_4NCl_4 = C_6O_2Cl_4N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt das Silbersalz des N.N-Tetrachlorphthalyl-hydroxylamins mit Benzoylchlorid in Äther (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* 40, 411). — Tafeln (aus Chloroform), die sich bei Berührung mit Methanol in Prismen umwandeln. *F:* 210° (korr.).

N-Anilino-[tetrachlorphthalsäure-imid], β,β -Tetrachlorphthalyl-phenylhydrazin $C_{14}H_6O_4N_2Cl_4 = C_6O_2Cl_4N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit Phenylhydrazin in Eisessig (PRATT, MILLER, *Am. Soc.* 40, 412). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig und aus Alkohol); bei raschem Abkühlen der Eisessig-Lösung entstehen gelbe Tafeln, die sich rasch in die orangefarbene Form umwandeln. *F:* 287° (korr.).

[3.4(P)-Dibrom-phthalsäure]-imid $C_6H_2O_2NBr_2$, Formel I. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes [3.4(?) -Dibrom-phthalsäure]-anhydrid (LESSER, WEISS, *B.* 46, 3945). — Stäbchen (aus Eisessig). *F:* 280—281°.



[4.5-Dibrom-phthalsäure]-imid $C_6H_2O_2NBr_2$, Formel II (*S.* 505). Prismen (aus Eisessig). *F:* 245—246° (LESSER, WEISS, *B.* 46, 3943). — Gibt beim Behandeln mit Natriumhypochlorit und Natronlauge 4.5-Dibrom-anthranilsäure.

[3.6-Dichlor-4.5-dibrom-phthalsäure]-imid $C_6HO_2NCl_2Br_2$, Formel III. Krystalle (aus Eisessig). *F:* 362—364° (MAQUENNEScher Block) (LESSER, WEISS, *B.* 46, 3945). Sublimiert von ca. 315° an. — Gibt beim Behandeln mit Natriumhypochlorit und Natronlauge 3.6-Dichlor-4.5-dibrom-anthranilsäure.

Tetrabromphthalsäure-imid $C_6HO_2NBr_4 = C_6Br_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} NH$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit Formamid in Nitrobenzol (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1417). — Hellgelbe Blätter (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 300°, ist bei 380° noch nicht geschmolzen. Löslichkeit in Benzol und Eisessig: P., Y.

Tetrabromphthalsäure-anil $C_{14}H_2O_2NBr_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetrabromphthalsäure-anhydrid und Anilin in siedendem Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1417). — Schwach grünlich schimmernde Tafeln (aus Benzol und Eisessig). *F:* 279—280° (korr.). Löslichkeit in Benzol, Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine schwache Orangefärbung.

Tetrabromphthalsäure-[4-brom-anil] $C_{14}H_2O_2NBr_5 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1420). — Schwach grünliche Blättchen. Ist bei 380° noch nicht geschmolzen. Fast unlöslich in Eisessig, Acetanhydrid und Essigester. Löslichkeit in Benzol: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine schwach gelbliche Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[2.4-dibrom-anil] $C_{14}H_2O_2NBr_6 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit 2.4-Dibrom-anilin in Eisessig (PRATT,

YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1420). — Prismen. F: 296—298,5° (korr.). Löslichkeit in Eisessig und Xylol: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine orangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[2.6-dibrom-anil] $C_{14}H_4O_2NBr_2 = C_6O_2Br_2N \cdot C_6H_3Br_2$. B. Beim Erhitzen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit 2.6-Dibrom-anilin und wasserfreiem Zinkchlorid auf 150—160° (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1420). — Fast farblose Krystalle (aus Xylol). F: 323,5—327° (korr.). Löslichkeit in Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine gelbliche Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[2.4.6-tribrom-anil] $C_{14}H_2O_2NBr_3 = C_6O_2Br_3N \cdot C_6H_3Br_3$. B. Beim Erhitzen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit 2.4.6-Tribrom-anilin und Zinkchlorid auf 180—200° (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1421). — Tafeln (aus Benzol + Alkohol). F: 297—298° (korr.). Schwer löslich in Alkohol. Löslichkeit in Benzol, Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine hellorangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[4-jod-anil] $C_{14}H_4O_2NBrI = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_3I$. B. Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit 4-Jod-anilin in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1421). — Hellgelbe Blätter (aus Xylol). Zersetzt sich bei ca. 381° (korr.), ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Eisessig. Löslichkeit in Benzol und Alkohol: P., Y.

Tetrabromphthalsäure-[2-nitro-anil] $C_{14}H_4O_4N_2Br_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_3 \cdot NO_2$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1418). — Haarförmige Krystalle. F: 289—298,5°¹⁾ (korr.; Zers.). Löslichkeit in Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine hellorangerote Färbung und ein Additionsprodukt (rote Tafeln).

Tetrabromphthalsäure-[3-nitro-anil] $C_{14}H_4O_4N_2Br_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_3 \cdot NO_2$. B. Analog dem 4-Jod-anil (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1419). — Gelbliche Blätter (aus Eisessig). F: 301,5—303° (korr.). Löslichkeit in Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine rote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[4-nitro-anil] $C_{14}H_4O_4N_2Br_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_3 \cdot NO_2$. B. Analog dem 4-Jod-anil (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1419). — Nadeln (aus Xylol und Eisessig). F: 331—331,5° (korr.). — Gibt mit Dimethylanilin eine orangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-o-tolylimid $C_{15}H_6O_2NBr_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog dem 4-Jod-anil (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1417). — Tafeln (aus Benzol und Eisessig). F: 291—293° (korr.). Löslichkeit in Benzol, Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine orangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-m-tolylimid $C_{15}H_6O_2NBr_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog dem 4-Jod-anil (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1418). — Fast farblose Platten. F: 273,5° bis 274,5° (korr.). Löslichkeit in Benzol, Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine orangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-p-tolylimid $C_{15}H_6O_2NBr_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit p-Toluidin in Xylol und Auflösen des entstandenen Niederschlags in siedendem Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1418). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol oder Eisessig), mit ca. $\frac{1}{4}$ Mol Xylol (aus Xylol). F: 280—280,5° (korr.). — Gibt mit Dimethylanilin eine rote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[3.4-dimethyl-anil] $C_{16}H_8O_2NBr_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. Aus Tetrabromphthalsäure-anhydrid und 4-Amino-o-xylol in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1421). — Platten (aus Eisessig). F: 264,5—271° (korr.). Leicht löslich in Xylol, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Essigester, Aceton und Ligroin, schwer in Eisessig. — Gibt mit Dimethylanilin eine orangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[2.4.5-trimethyl-anil] $C_{17}H_{10}O_2NBr_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. B. Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit Pseudocumidin (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1422). — Grünlich schimmernde Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 307—308° (korr.). Unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Acetanhydrid. Löslichkeit in Benzol und Xylol: P., Y.

Tetrabromphthalsäure- α -naphthylimid $C_{18}H_{10}O_2NBr_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_{10}H_7$. B. Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit α -Naphthylamin in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1423). — Gelbe Nadeln (aus Benzol und Xylol). F: 309—309,5° (korr.). Löslichkeit in Benzol, Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine orangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure- β -naphthylimid $C_{18}H_{10}O_2NBr_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_{10}H_7$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1423). — Schwach grünlichgelbe Tafeln. F: 305,5—308° (korr.). Löslichkeit in Benzol, Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine hellorangerote Färbung.

¹⁾ Anscheinend Druckfehler im Original (289—289,5° oder 298—298,5°?).

Tetrabromphthalsäure-[2-äthoxy-anil] $C_{16}H_9O_3NBr_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem α -Naphthylimid (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1422). — Gelbliche Platten (aus Benzol oder Xylol + Alkohol). F: 247—248° (korr.). Sehr leicht löslich in Benzol und Xylol, fast unlöslich in Alkohol. — Gibt mit Dimethylanilin eine schwache Orangefärbung.

Tetrabromphthalsäure-[4-oxy-anil] $C_{16}H_9O_3NBr_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Analog dem α -Naphthylimid (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1419). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig), orangefarbene Nadeln mit $\frac{1}{3}$ Mol Xylol (aus Xylol). Das Xylol entweicht bei 160—190° nicht. F: 296—308° (korr.; Zers.). Löslichkeit in Eisessig und Xylol: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine hellorangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[4-äthoxy-anil] $C_{16}H_9O_3NBr_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem α -Naphthylimid (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1422). — Hellgelbe fadenförmige Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 272,5—273° (korr.). Unlöslich in Alkohol, Aceton und Essigester, löslich in Phenol. Löslichkeit in Acetanhydrid, Benzol und Xylol: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine hellorangerote Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[2-carboxy-anil] $C_{13}H_5O_4NBr_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Analog dem α -Naphthylimid (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1422). — Prismen (aus Eisessig). F: 315,5—316,5° (korr.). Löslichkeit in Xylol und Eisessig: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine gelbe Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[4-acetamino-anil] $C_{16}H_9O_3N_2Br_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit 4-Amino-acetanilid in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1420). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 381° (korr.). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslichkeit in Xylol, Eisessig und Acetanhydrid: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine blaßgelbe Färbung.

Tetrabromphthalsäure-[4-benzolazo-anil], **4-Tetrabromphthalimido-azobenzol** $C_{20}H_9O_3N_3Br_4 = C_6O_2Br_4N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit 4-Amino-azobenzol in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1423). — Orangefarbene Tafeln (aus Eisessig). F: 328,5—330° (korr.). Sehr schwer löslich in Benzol, Eisessig, Acetanhydrid und Essigester, leicht löslich in Xylol und Nitrobenzol.

N-Anilino-[tetrabromphthalsäure-imid], **β,β -Tetrabromphthalyl-phenylhydrazin** $C_{14}H_8O_2N_2Br_4 = C_6O_2Br_4N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit Phenylhydrazin in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1424). — Hellorange-farbene Blätter (aus Xylol). F: 314—317,5° (korr.). Schwer löslich in Benzol, Aceton, Eisessig und Essigester. Löslichkeit in Xylol und Essigsäureanhydrid: P., Y.

N-[2.4.6-Tribrom-anilino]-[tetrabromphthalsäure-imid], **β,β -Tetrabromphthalyl-2.4.6-tribrom-phenylhydrazin** $C_{14}H_3O_2N_2Br_7 = C_6O_2Br_4N \cdot NH \cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Aus Tetrabromphthalsäure-anhydrid und 2.4.6-Tribrom-phenylhydrazin in siedendem Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1424). — Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 290—291° (korr.). Unlöslich in Alkohol und Essigester, löslich in Aceton, leicht löslich in Pyridin. Löslichkeit in Benzol, Xylol, Eisessig und Acetanhydrid: P., Y. — Gibt mit Dimethylanilin eine schwach orangerote Färbung.

N-Äthylanilino-[tetrabromphthalsäure-imid], **β,β -Tetrabromphthalyl- α -äthyl-phenylhydrazin** $C_{16}H_{10}O_2N_2Br_4 = C_6O_2Br_4N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit α -Äthyl-phenylhydrazin in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1424). — Rote Nadeln (aus Eisessig) oder gelbe Nadeln mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). F: 211° bis 211,5° (korr.).

1.1-Tetrabromphthalyl-semicarbazid $C_9H_5O_3N_3Br_4 = C_6O_2Br_4N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Tetrabromphthalsäure-anhydrid mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Eisessig (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1423). — Schwach grünliche Prismen (aus Phenol + Alkohol). Zersetzt sich bei 100° unter Rotfärbung.

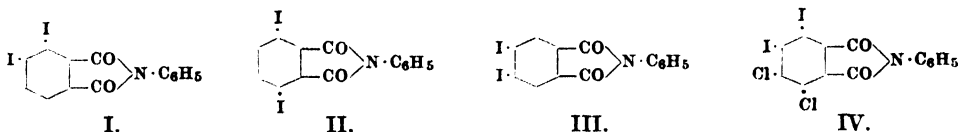
[3.4-Dijod-phthalsäure]-anil $C_{14}H_7O_2NI_2$, Formel I auf S. 396. *B.* Aus [3.4-Dijod-phthalsäure]-anhydrid und Anilin in siedendem Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 225). — Gelbliche Prismen (aus Xylol). F: 270—271° (korr.). 1 g löst sich in 15 cm³ siedendem Xylol.

[3.6-Dijod-phthalsäure]-anil $C_{14}H_7O_2NI_2$, Formel II auf S. 396. *B.* Beim Kochen von [3.6-Dijod-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 229). — Tafeln (aus Xylol). F: 233,5—234° (korr.). 1 g löst sich in 7 cm³ siedendem Xylol. — Bei angem Erhitzen mit Anilin auf 140° tritt eine tiefrote Färbung auf.

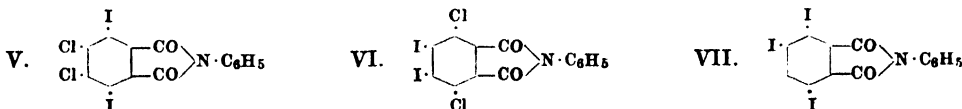
[4.5-Dijod-phthalsäure]-anil $C_{14}H_7O_2NI_2$, Formel III auf S. 396. *B.* Beim Kochen von [4.5-Dijod-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 231). — Existiert in zwei Formen: Gelbliche Nadeln (aus Xylol oder Eisessig) vom Schmelzpunkt 231,5—233° (korr.; bei raschem Erhitzen) oder Tafeln vom Schmelzpunkt 241,5—243° (korr.).

Die niedrigerschmelzende Form wandelt sich beim Erhitzen in die höherschmelzende Form um. Löslich in 8 Tln. siedendem Xylol oder in 50 Tln. siedendem Eisessig.

[5.6-Dichlor-3.4-dijod-phthalsäure]-anil $C_{14}H_5O_2NCl_2I_2$, Formel IV. B. Beim Kochen von [5.6-Dichlor-3.4-dijod-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 233). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 242,5—243,5° (korr.). 1 g löst sich in ca. 9 cm³ siedendem Xylol.



[4.5-Dichlor-3.6-dijod-phthalsäure]-anil $C_{14}H_5O_2NCl_2I_2$, Formel V. B. Analog der vorangehenden Verbindung (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 235). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 282,5—284° (korr.). 1 g löst sich in 18 cm³ siedendem Xylol oder 140 cm³ siedendem Eisessig. — Einw. von Anilin bei 130°: Pr., P.



[3.6-Dichlor-4.5-dijod-phthalsäure]-anil $C_{14}H_5O_2NCl_2I_2$, Formel VI. B. Analog der vorangehenden Verbindung (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 234). — Hellgelbe Nadeln. F: 232—232,5° (korr.). 1 g löst sich in 6 cm³ siedendem Xylol oder 40 cm³ siedendem Eisessig.

[3.4.6-Trijod-phthalsäure]-anil $C_{14}H_5O_2NI_3$, Formel VII. B. Beim Kochen von [3.4.6-Trijod-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin in Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 233). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 254,5—255,5° (korr.). Löslich in ca. 18 Tln. siedendem Xylol.

N-Oxy-[(3.4.6-trijod-phthalsäure)-imid], N.N-[3.4.6-Trijod-phthalyl]-hydroxylamin $C_8H_5O_3NI_3 = C_8HI_3 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$ oder Monoxim des [3.4.6-Trijod-phthalsäure]-anhydrids $C_8H_5O_3NI_3 = C_8HI_3 \begin{smallmatrix} \text{Cl}(\text{N} \cdot \text{OH}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$. B. Beim Behandeln von [3.4.6-Trijod-phthalsäure]-anhydrid in wäbr. Suspension mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat und Erhitzen der Reaktions-Lösung auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden der entstandenen Trijodphthalmonohydroxamsäure (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1425). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 224—226° (korr.). Leicht löslich in heißem Eisessig und Aceton, schwer in Methanol und Alkohol. Bildet rote, unlösliche Alkalisalze. — $NH_4C_8HO_3NI_3$. Dunkelrot. Unlöslich in allen Lösungsmitteln. — $AgC_8HO_3NI_3$. Roter Niederschlag.

Methyläther $C_{10}H_7O_3NI_3 = C_8HO_3I_3N \cdot O \cdot CH_3$. B. Man behandelt das Silbersalz des N.N-[3.4.6-Trijod-phthalyl]-hydroxylamins mit Methyljodid in Alkohol (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1427). — Gelbe Blätter (aus Chloroform), gelbe Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Essigsäureanhydrid). Zersetzt sich bei 245—253° (korr.), ohne zu schmelzen.

Äthyläther $C_{12}H_9O_3NI_3 = C_8HO_3I_3N \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Analog dem Methyläther (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1427). — Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 241,5° bis 242,5° (korr.).

Isopropyläther $C_{11}H_9O_3NI_3 = C_8HO_3I_3N \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. B. Analog dem Methyläther (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1427). — Gelbe Nadeln. F: 182—186° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform + Alkohol.

Allyläther $C_{11}H_9O_3NI_3 = C_8HO_3I_3N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. B. Analog dem Methyläther (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1427). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 192—192,5° (korr.).

Benzyläther $C_{15}H_{13}O_3NI_3 = C_8HO_3I_3N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Man kocht das trockne Silbersalz des N.N-[3.4.6-Trijod-phthalyl]-hydroxylamins mit Benzylchlorid bis zum Verschwinden der roten Färbung (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1427). — Gelbe Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 217—217,5° (korr.).

Acetat $C_{16}H_{15}O_5NI_3 = C_8HO_3I_3N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von N.N-[3.4.6-Trijod-phthalyl]-hydroxylamin mit Essigsäureanhydrid (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1427). — Hellgelbe Blätter (aus Chloroform). F: 223—224° (korr.).

Benzoat $C_{15}H_6O_4NI_4 = C_6H_5O_2I_4N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von *N.N.*-[3.4.6-Tri-jod-phthalyl]-hydroxylamin mit Benzoylchlorid auf 140° (PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* 40, 1428). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). *F.*: 224—225° (korr.).

Tetrajodphthalsäure-imid $C_8HO_2NI_4 = C_6I_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle NH$. *B.* Beim Kochen von Tetrajodphthalsäure-anhydrid mit Formamid in Nitrobenzol (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 212). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). *F.*: ca. 370—380° (korr.; Zers.). Löslich in Anilin, Phenol und Pyridin, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. 1 g löst sich in 70 cm³ siedendem Nitrobenzol.

Tetrajodphthalsäure-anil $C_{14}H_5O_2NI_4 = C_6O_2I_4N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetrajodphthalsäure-anhydrid und Anilin in siedendem Nitrobenzol (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 212). — Gelbe Blätter (aus Nitrobenzol). *F.*: 314—315° (korr.). Fast unlöslich in Eisessig, löslich in Xylol. 1 g löst sich in 8 cm³ siedendem Nitrobenzol.

Tetrajodphthalsäure-[3-nitro-anil] $C_{14}H_4O_2N_2I_4 = C_6O_2I_4N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Tetrajodphthalsäure-anhydrid mit *m*-Nitranilin in Nitrobenzol (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 213). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 318—319° (korr.). Löslich in Xylol und Nitrobenzol. Löslich in ca. 1000 Tln. siedendem Eisessig.

Tetrajodphthalsäure-o-tolylimid $C_{15}H_7O_2NI_4 = C_6O_2I_4N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 213). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). *F.*: 314—315° (korr.). 1 g löst sich in 30 cm³ siedendem Xylol.

Tetrajodphthalsäure-m-tolylimid $C_{15}H_7O_2NI_4 = C_6O_2I_4N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem *o*-Tolylimid (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 213). — Gelbe Blätter (aus Xylol). *F.*: 325° bis 326° (korr.). 1 g löst sich in 30 cm³ siedendem Xylol.

Tetrajodphthalsäure-p-tolylimid $C_{15}H_7O_2NI_4 = C_6O_2I_4N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem *o*-Tolylimid (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 213). — Gelbe Blätter (aus Xylol). *F.*: 317° bis 318° (korr.). 1 g löst sich in 40 cm³ siedendem Xylol.

Tetrajodphthalsäure-[4-oxy-anil] $C_{14}H_6O_3NI_4 = C_6O_2I_4N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von Tetrajodphthalsäure-anhydrid mit 4-Amino-phenol in heißem Xylol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Eisessig (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 213). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 330—336° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Pyridin, schwer in Eisessig, fast unlöslich in Xylol. — Wird durch siedendes Nitrobenzol zersetzt.

Tetrajodphthalsäure-[4-acetamino-anil] $C_{16}H_8O_3N_2I_4 = C_6O_2I_4N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Tetrajodphthalsäure-anhydrid und 4-Amino-acetanilid in siedendem Nitrobenzol (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 214). — Gelbe Blätter (aus Nitrobenzol). *F.*: 339° (korr.; Zers.). Löslich in Phenol und Pyridin, unlöslich in Xylol und Eisessig. 1 g löst sich in 400 cm³ siedendem Nitrobenzol.

N - Oxy - [tetrajodphthalsäure - imid], N.N - Tetrajodphthalyl - hydroxylamin $C_8HO_3NI_4 = C_6I_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot OH$ oder Monoxim des Tetrajodphthalsäure - anhydrids $C_8HO_3NI_4 = C_6I_4 \langle \begin{smallmatrix} C(:N \cdot OH) \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$. *B.* Beim Erwärmen von Tetrajodphthalsäure-anhydrid in wäßr. Suspension mit Hydroxylaminsulfat und Natriumdicarbonat (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* 40, 412). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Schwer löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln. Die Salze sind rot und unlöslich in allen Lösungsmitteln. — $AgC_8O_3NI_4$. Rote Flocken.

Methyläther $C_9H_5O_2NI_4 = C_6O_2I_4N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt das Silbersalz des *N.N.*-Tetrajodphthalyl-hydroxylamins mit Methyljodid in Äther (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* 40, 413). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig).

Äthyläther $C_{10}H_7O_2NI_4 = C_6O_2I_4N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* 40, 413). — Gelbe Nadeln.

Propyläther $C_{11}H_9O_2NI_4 = C_6O_2I_4N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt das Silbersalz des *N.N.*-Tetrajodphthalyl-hydroxylamins mit Propylbromid in Äther in einer Druckflasche auf 100° (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* 40, 414). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Erhitzen.

Isopropyläther $C_{11}H_9O_2NI_4 = C_6O_2I_4N \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog dem Propyläther (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* 40, 414). — Gelbe Nadeln.

Butyläther $C_{12}H_{11}O_2NI_4 = C_6O_2I_4N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methyläther (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* 40, 414). — Hellgelbe Nadeln.

Isocamyläther $C_{12}H_{21}O_2NI_4 = C_8O_2I_4N \cdot O \cdot C_4H_9$. B. Analog dem Methyläther (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* 40, 414). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig).

n-Octyläther $C_{18}H_{37}O_2NI_4 = C_8O_2I_4N \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Analog dem Methyläther (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* 40, 414). — Gelbe Krystalle.

Allyläther $C_{11}H_{19}O_2NI_4 = C_8O_2I_4N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$. B. Analog dem Methyläther (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* 40, 414). — Gelbe Krystalle.

Benzyläther $C_9H_9O_2NI_4 = C_8O_2I_4N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Man erhitzt das Silbersalz des N.N-Tetrajodphthalyl-hydroxylamins mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* 40, 414). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig).

Acetat $C_{10}H_9O_4NI_4 = C_8O_2I_4N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von N.N-Tetrajodphthalyl-hydroxylamin mit Acetanhydrid bis nahe zum Sieden (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* 40, 415). — Gelbe Nadeln (aus Essigester).

Bensoat $C_{16}H_9O_4NI_4 = C_8O_2I_4N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von N.N-Tetrajodphthalyl-hydroxylamin mit Benzoylchlorid auf 135–150° (PRATT, DOWNEY, *Am. Soc.* 40, 415). — Gelbe Nadeln.

[4 - Nitro - phthalsäure] - anil $C_{14}H_9O_4N_2$, s. nebenstehende  Formel (S. 507). F: 200–201° (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* 32, 1328).

Schwefelanaloga des Phthalimids und ihre Derivate.

Monothiophthalsäure - anil, Thiophthalanil $C_{14}H_9ONS = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CS \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_5$. B.

Beim Kochen von Phthalanil mit Phosphorpentasulfid in Xylol, am besten bei Gegenwart von wenig Anilin (REISSERT, HOLLE, *B.* 44, 3033). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (korr.) (PRATT, BRILL, *Philippine J. Sci.* 9, 108; *C.* 1915 I, 834). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Benzol, schwerer in Methanol, Benzin und Ligroin, unlöslich in Wasser (R., H.). Absorptionsspektrum: P., B. — Wird durch siedende alkoholische Natronlauge zu (nicht isoliertem) Thiophthalsäuremonoanilid aufgespalten, das beim Kochen in saurer Lösung Thiophthalanil zurückbildet (R., H.). Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Oxydieren der Reaktions-Lösung mit Kaliumferricyanid in der Kälte 2-[2-Carboxy-phenyl]-benzthiazol (Syst. No. 4312) (R., H.). Gibt beim Behandeln mit Hydroxylamin in heißem Alkohol 2-Phenyl-3-oximino-phthalimidin (S. 366) (R., H.). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 140–150° entsteht 2-Phenyl-3-imino-phthalimidin (S. 365) (R., H.). Beim Kochen mit Anilin erhält man 2-Phenyl-3-phenylimino-phthalimidin (S. 365) (R., H.).

N - Oxy - [monothiophthalsäure - imid], N.N - Monothiophthalyl - hydroxylamin $C_8H_5O_2NS = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CS \end{smallmatrix} \rangle N \cdot OH$ oder **Monoxim des Thiophthalsäureanhydrids, S-Ox-**

imino - thiophthalid $C_8H_5O_2NS = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C(N \cdot OH) \\ CS \end{smallmatrix} \rangle O$, **Thiophthaloxim**. B. Beim Kochen von Phthaloxim (S. 387) mit Phosphorpentasulfid in Xylol (PRATT, BRILL, *Philippine J. Sci.* 9, 114; *C.* 1915 I, 834). — Rote Nadeln (aus Benzol und Alkohol). F: 148,5° (korr.; Zers.). Absorptionsspektrum: P., B. Bildet purpurfarbene Alkalisalze, die durch Wasser zu der entsprechenden Hydroxamsäure hydrolysiert werden. — $NH_2C_6H_4O_2NS$. Purpurfarben. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_8H_5O_2NS + H_2SO_4$. Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 159° (korr.; geringe Zersetzung). Löslich in absol. Alkohol. Absorptionsspektrum: P., B.

Acetat $C_{10}H_7O_2NS = C_6H_4OSN \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (PRATT, BRILL, *C.* 1915 I, 834). — Orangefarbene Platten (aus Alkohol). F: 104° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Absorptionsspektrum: P., B.

Dithiophthalsäure-imid, Dithiophthalimid $C_8H_7NS_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CS \\ CS \end{smallmatrix} \rangle NH$. B. Beim Kochen von Phthalimid mit Phosphorpentasulfid in Xylol (PRATT, BRILL, *Philippine J. Sci.* 9, 108; *C.* 1915 I, 834). — Rote Nadeln (aus Benzol und Alkohol). F: 180° (korr.). Absorptionsspektrum: P., B. Leicht löslich in Pyridin mit roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

2. Dioxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N$:

1. **2,3-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin** $C_8H_7O_2N = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} \rangle$ ist desmotrop mit 2,3-Dioxy-chinolin, S. 242.

2. **2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin** $C_9H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2,4-Dioxy-chinolin, S. 242.

1-Methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$ bezw. desmotrope Formen (S. 507). B. Beim Erwärmen von N-Methyl-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid auf 70–80° (Höchster Farb., D. R. P. 287803; C. 1915 II, 1034; Frdl. 12, 153). — F: 250°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Leicht löslich in Natronlauge.

1-Phenyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$ bezw. desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von N-Phenyl-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid auf 130° (Höchster Farb., D. R. P. 287803; C. 1915 II, 1034; Frdl. 12, 153). — Ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Leicht löslich in Natronlauge und in Natriumcarbonat-Lösung.

1-[2-Chlor-phenyl]-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}) \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$ bezw. desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von 2'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit Essigsäureanhydrid (Höchster Farb., D. R. P. 287803; C. 1915 II, 1034; Frdl. 12, 153). — F: ca. 270°.

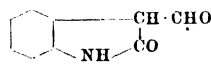
3. **1,3-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, Homophthalsäureimid, Homophthalimid** $C_9H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1,3-Dioxy-isochinolin, S. 243.

N-Phenyl-homophthalimid, Homophthalsäureanil $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \text{---} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. B. Beim Erhitzen von Homophthalsäure mit Anilin auf 140–180° (DIECKMANN, B. 47, 1434). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 188°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Äther. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Verhält sich beim Titrieren mit 0,1n-Kalilauge wie eine einbasische Säure. — Kuppelt in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumsalz unter Bildung von 2-Phenyl-1,3-dioxo-4-phenylhydrazono-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (S. 436).

N-Benzyl-homophthalimid $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \text{---} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ (S. 508). Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (DIECKMANN, B. 47, 1434). Verhält sich bei der Titration mit 0,1n-Kalilauge wie eine einbasische Säure.

4. **1,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin** $C_9H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1,4-Dioxy-isochinolin, S. 243.

5. **2-Oxo-3-formyl-indolin, 3-Formyl-oxindol, Oxindol-aldehyd-(3)** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Aus Thioindigoscharlach $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{S} \end{smallmatrix} > \text{C} : \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{NH}$ (Syst. No. 4298) beim Erhitzen mit konz. Natronlauge (FRIEDLAENDER, SCHWENK, B. 43, 1974; KALLE & Co., D. R. P. 246338; C. 1912 I, 1741; Frdl. 11, 200) oder besser beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung (F., KIELBASINSKY, B. 44, 3101; KA. & Co.). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 213° (F., SCH.; F., K.; KA. & Co.). Sehr schwer löslich in Ligroin, Benzol und kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Äther, leicht in Alkohol und Eisessig (F., K.). — Gibt mit p-Phenylendiamin bezw. Benzidin gelbe Blättchen bezw. Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen (F., K.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung (F., K.).



Oxindol-aldehyd-(3)-anil $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \text{---} \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ bezw. desmotrope

Formen. B. Aus Oxindol-aldehyd-(3) und Anilin in verd. Alkohol (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, B. 44, 3102). — Gelbe Nadeln. F: 246° (Zers.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

Oxindol-aldehyd-(3)-p-tolylimid $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH:N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{array}$ bzw.

desmotrope Formen. *B.* Analog dem Anil (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3102). — Grüngelbe Blättchen (aus Benzol). F: 173°.

Oxindol-aldehyd-(3)-[2-carboxy-anil] $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH:N} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{array}$

bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxindol-aldehyd-(3) und Anthranilsäure (FRIEDLAENDER, (SCHWENK, *B.* 43, 1974). Beim Erhitzen von Indirubin mit konz. Natronlauge auf 150° (F., SCH., *B.* 43, 1973). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol). F: oberhalb 295°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $NaC_{16}H_{11}O_3N_2$. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser.

Oxindol-aldehyd-(3)-[3-carboxy-anil] $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH:N} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{array}$

bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxindol-aldehyd-(3) und 3-Amino-benzoesäure (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3102). — Gelbe Nadeln. F: oberhalb 290°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Oxindol-aldehyd-(3)-oxim $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH:N} \cdot \text{OH}) \text{---} \text{CO} \\ \text{NH} \text{---} \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von Oxindol-aldehyd-(3) mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3102). — Krystalle. Schmilzt unscharf bei 150°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin. — Beim Kochen mit verd. Mineralsäuren tritt ein skatolähnlicher Geruch auf.

Oxindol-aldehyd-(3)-phenylhydrazon $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH:N} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{array}$

bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Oxindol-aldehyd-(3) und Phenylhydrazin in warmer Essigsäure (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3102). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 210°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in der Wärme in den üblichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Wird auch in Lösung am Licht und an der Luft rotbraun.

Azin des Oxindol-aldehyds-(3) $C_{18}H_{14}O_2N_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH:N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \quad \text{OC} \text{---} \text{NH} \end{array} C_6H_4$

bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Oxindol-aldehyd-(3) mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in verd. Essigsäure (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3102). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 239°. Sehr schwer löslich auch in hochsiedenden Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge mit orangegelber Farbe. — Wird an der Luft oxydiert.

1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3) $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CHO}) \text{---} \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \text{---} \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von [Thionaphthen-(2)]-[1-methyl-indol-(3)]-indigo mit alkoh. Kalilauge (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3103). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Ist leicht oxydierbar. Gibt mit p-Phenylendiamin orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 210° (Zers.), mit Benzidin grüngelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 218°. — Gibt in verd. Lösung mit Eisenchlorid unter Abscheidung dunkler Flocken eine bräunlichschwarze Färbung.

1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3)-anil $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH:N} \cdot C_6H_5 \\ \text{N}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CO} \end{array}$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141° (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3104). Unlöslich in Säuren und Alkalien.

1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3)-p-tolylimid $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH:N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{N}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CO} \end{array}$. Gelbliche Nadeln. F: 150° (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3104).

1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3)-[3-carboxy-anil] $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH:N} \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \\ \text{N}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CO} \end{array}$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 296° (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3104).

1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3)-oxim $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH:N}\cdot\text{OH}) \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CO}$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3) mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3103). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111°.

1-Methyl-oxindol-aldehyd-(3)-phenylhydrazon $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \begin{array}{c} \text{CH:N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{array}$. Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 193° (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3103). Schwer löslich in Wasser.

Azin des 1-Methyl-oxindol-aldehyds-(3) $C_{20}H_{18}O_2N_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \begin{array}{c} \text{CH:N}\cdot\text{N:N:CH} \\ \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{OC} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 211° (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3103). Löslich in Alkalien und in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

6. 2,3-Dioxo-4-methyl-indolin bzw. **2-Oxy-3-oxo-4-methyl-indolenin** $C_9H_7O_3N$, Formel I bzw. II, **4-Methyl-isatin** (*S.* 508). *B.* Neben 6-Methyl-isatin beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-m-toluidid mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und Verdünnen der Reaktions-Lösung mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 240; vgl. MAYER, SCHULZE, *B.* 58 [1925], 1465).

5-Chlor-4-methyl-isatin $C_9H_6O_3NCl$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. *B.* Neben 5-Chlor-6-methyl-isatin beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[4-chlor-3-methyl-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 90—105° und Verdünnen der Reaktions-Lösung mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 240).

7-Chlor-4-methyl-isatin $C_9H_6O_3NCl$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[6-chlor-3-methyl-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und Verdünnen der Reaktions-Lösung mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 241). — Orangegelbe Kristalle. F: 252°.

7. 2,3-Dioxo-5-methyl-indolin bzw. **2-Oxy-3-oxo-5-methyl-indolenin** $C_9H_7O_3N$, Formel III bzw. IV, **5-Methyl-isatin** (*S.* 509). *B.* Man kondensiert 6-Nitro-3-methyl-benzaldehyd mit Aceton (vgl. BASF, D.R.P. 128727; *Frdl.* 6, 571) und oxydiert das (nicht isolierte) [6-Nitro- α -oxy-3-methyl-benzyl]-aceton mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung bei 60—70° (Höchster Farbw., D.R.P. 281052; *C.* 1915 I, 73; *Frdl.* 12, 253). Beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-p-toluidid mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und Verdünnen der Reaktions-Lösung mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 239; GEIGY A.-G., D.R.P. 313725; *C.* 1919 IV, 665; *Frdl.* 13, 450; vgl. Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 323). Man erhitzt den Methylester oder Äthylester der 5-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3371) mit 5%iger Kalilauge auf dem Wasserbad, neutralisiert die Reaktions-Lösung nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure und erwärmt nochmals kurze Zeit auf dem Wasserbad (GUYOT, MARTINET, *C. r.* 156, 1627; *M., A. ch.* [9] 11, 91). — Rote Nadeln (aus Wasser und Alkohol). F: 187° (M.). — Geht bei Einw. von verd. Kalilauge in das Kaliumsalz der 5-Methyl-isatinsäure (Ergv. Bd. XIII/XIV, S. 692) über (M., *C. r.* 166, 953; *A. ch.* [9] 11, 115). Gibt beim Erwärmen mit 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und konz. Schwefelsäure 5-Methyl-4(oder 6)-[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin (REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* 372, 265, 276). Liefert mit Oxindol in Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure [Indol-(3)-[5-methyl-indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3600) (WAHL, BAGARD, *C. r.* 156, 1384; *Bl.* [4] 15, 332).

5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(3) $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3 \begin{array}{c} \text{C=N}\cdot\text{C}_6H_4\cdot\text{CH}_3 \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ bzw. desmotrope Form (*S.* 510). Liefert bei der Reduktion mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung 3-p-Toluidino-5-methyl-oxindol (PUMMERER, GÖTTLER, *B.* 43, 1380).

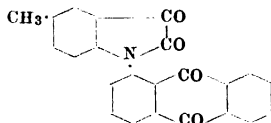
5-Methyl-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{15}H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_3 \begin{array}{c} \text{C=N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6H_5 \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ bzw. desmotrope Form (*S.* 510). *B.* Aus 5-Methyl-isatin und essigsauerm Phenylhydrazin in heißer wäßriger Lösung (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 92). Beim Kochen von 5-Methyl-dioxindol

mit Phenylhydrazin in Wasser, Alkohol oder Essigsäure (M., C. r. 168, 690). — F: 268°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von Thiophen grün (M., A. ch. [9] 11, 92).

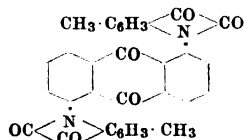
1.5-Dimethyl-isatin-p-tolylimid-(3) $C_{17}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} C(N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \cdot CO$.

B. Beim Behandeln von 5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(3) mit Dimethylsulfat und Natrium-äthylat-Lösung (ETTINGER, FRIEDLAENDER, B. 45, 2078). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 185–186°.

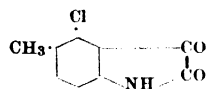
1- α -Anthrachinonyl-5-methyl-isatin $C_{22}H_{16}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1-p-Toluidino-anthrachinon mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 100°, zum Schluß auf 140° (BAYER & Co., D.R.P. 282490; C. 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 255). — Orangefarbene Nadeln (aus Nitrobenzol). Löslich in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe (B. & Co., D.R.P. 282490). Löslich in Alkalien mit roter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° 7-Methyl-3.4-phthalyl-acridon (S. 447) (B. & Co., D.R.P. 286095; C. 1915 II, 568; *Frdl.* 12, 471). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.



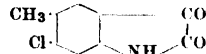
1.1' - [Anthrachinonylen - (1.5)] - bis - [5-methyl-isatin] $C_{32}H_{20}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D.R.P. 282490; C. 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 255). — Orangefarbene Krystalle. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. Die Lösung in Alkali ist rot, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — Überführung in ein Acridon: B. & Co., D.R.P. 286095; C. 1915 II, 568; *Frdl.* 12, 471.



4-Chlor-5-methyl-isatin $C_9H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. B. Ein bei 205° schmelzendes Gemisch mit 6-Chlor-5-methyl-isatin entsteht beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-[3-chlor-4-methyl-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 90–95° und Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 241).



6-Chlor-5-methyl-isatin $C_9H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. B. s. bei der vorangehenden Verbindung.

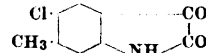


8. 2.3-Dioxo-6-methyl-indolin bezw. **2-Oxy-3-oxo-6-methyl-indolenin** $C_9H_7O_3N$, Formel III bezw. IV,



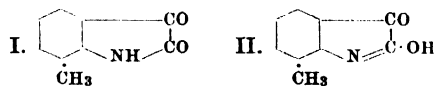
6-Methyl-isatin (S. 511). B. Neben 4-Methyl-isatin beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-m-toluidid mit konz. Schwefelsäure auf 60–75° und Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 240; vgl. MAYER, SCHULZE, B. 58 [1925], 1465).

5-Chlor-6-methyl-isatin $C_9H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. B. s. bei 5-Chlor-4-methyl-isatin, S. 401.



9. 2.3-Dioxo-7-methyl-indolin bezw.

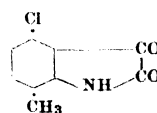
2-Oxy-3-oxo-7-methyl-indolenin $C_9H_7O_3N$, Formel I bezw. II, **7-Methyl-isatin** (S. 511). B. Beim Erwärmen von



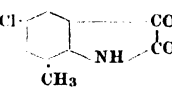
Oximinoessigsäure-o-toluidid mit konz. Schwefelsäure auf 60–75° und Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 240). — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Umsetzen des Reaktionsprodukts (7-Methyl-isatin-chlorid) mit α -Anthrol [Anthracen-(2)]-[7-methyl-indol-(2)]-indigo (S. 430) (BAYER & Co., D.R.P. 241825; C. 1912 I, 181; *Frdl.* 10, 525). Gibt beim Erwärmen mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 7-Methyl-5-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydrol]-isatin (REITZENSTEIN, BREUNING, A. 372, 263, 277). Bei Einw. von 2 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther erhält man 7-Methyl-3-phenyl-dioxindol (Syst. No. 3239) (KOH, OSTERSETZER, M. 37, 33).

7-Methyl-isatin-o-tolylimid-(2) $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, bezw. desmotrope Form (S. 512). B. Beim Erwärmen von Hydrocyanarbodi-o-tolylimid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 381) mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol auf 40° (BAYER & Co., D.R.P. 277396; C. 1914 II, 675; *Frdl.* 12, 259). — Rote Krystalle (aus Benzol).

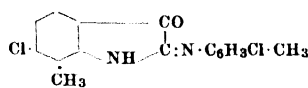
4-Chlor-7-methyl-isatin $C_9H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Oximinoessigsäure [5-chlor-2-methyl-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 90—105° und Verdünnen der Reaktions-Lösung mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 240). — Orangegelbe Krystalle. *F.*: 273°.



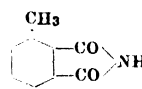
5-Chlor-7-methyl-isatin $C_9H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Oximinoessigsäure [4-chlor-2-methyl-anilid] mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 240). — Gelbbraune Krystalle. *F.*: 265°.



6-Chlor-7-methyl-isatin-[3-chlor-2-methyl-anil]- (2) $C_{10}H_{10}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von N,N'-Bis-(3-chlor-2-methyl-phenyl)-cyanformamidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 389)¹⁾ mit Aluminiumchlorid in Benzol auf 40—45° (BAYER & Co., D.R.P. 277396; *C.* 1914 II, 675; *Frdl.* 12, 258). — Dunkelbraune Nadeln (aus Benzol). *F.*: 164—165°.

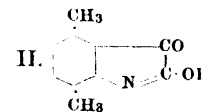
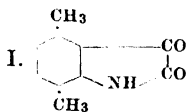


10. 1,3-Dioxo-4-methyl-isoindolin, [3-Methyl-phthalsäure]-imid $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 512). *B.* Beim Auflösen von 2,3-Dicyan-toluol in konz. Schwefelsäure und Eintragen der Lösung in Wasser (GABRIEL, THIEME, *B.* 52, 1083). — *F.*: 189—190° (korr.).

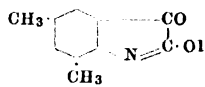
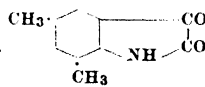


3. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_9O_2N$.

1. 2,3-Dioxo-4,7-dimethyl-indolin bzw. **2-Oxy-3-oxo-4,7-dimethyl-indolenin** $C_{10}H_9O_2N$, Formel I bzw. II, **4,7-Dimethyl-isatin**. *B.* Beim Erwärmen von Oximinoessigsäure-p-xylylid mit konz. Schwefelsäure auf 60—75° und Verdünnen der Reaktions-Lösung mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* 2, 240). — Orangegelbe Krystalle. *F.*: 250°.

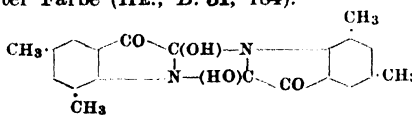


2. 2,3-Dioxo-5,7-dimethyl-indolin bzw. **2-Oxy-3-oxo-5,7-dimethyl-indolenin** $C_{10}H_9O_2N$, Formel III bzw. IV, **5,7-Dimethyl-isatin** (*S.* 515). *B.* Beim Erwärmen von 5,7-Dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit 33%iger Kalilauge auf dem Wasserbad und nachfolgenden Ansäuern mit verd. Salzsäure (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 92). — Rote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 243° (M.). Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in warmer Essigsäure. Löslichkeit in Benzol: M. Löslich in Alkalien mit violett-schwarzer, bald in Gelb übergehender Farbe (M., *A. ch.* [9] 11, 93).



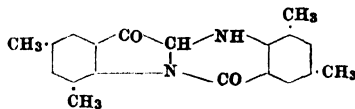
Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in Alkohol 5,7-Dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit 33%iger Kalilauge auf dem Wasserbad und nachfolgenden Ansäuern mit verd. Salzsäure (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 73). Geht bei Einw. von verd. Kalilauge in das Kaliumsalz der 3,5-Dimethyl-isatinsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 692) über (M., *C. r.* 166, 953; *A. ch.* [9] 11, 116). Das Silbersalz gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Benzol auf 100° Tetramethylisatoid-monomethyläther (*S.* 404) (HELLER, *B.* 51, 1271; vgl. HE., *B.* 55 [1922], 2696; HANTZSCH, *B.* 55, 3182, 3191). 5,7-Dimethyl-isatin gibt beim Behandeln mit Diazomethan in Äther 2,3(oder 2,4 oder 3,4)-Dioxy-6,8-dimethyl-chinolin vom Schmelzpunkt 242° (*S.* 244) (HE., *B.* 52, 744). Bei Einw. von Hydroxylamin oder Acetaldoxim und Kalilauge entsteht 5,7-Dimethyl-isatin-oxim-(3) (SPÄTH, *M.* 40, 103). Überführung in einen blauen Küpenfarbstoff: BAYER & Co., D.R.P. 241 825; *C.* 1912 I, 181; *Frdl.* 10, 525. Das Silbersalz gibt beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in wasserhaltigem Benzol auf dem Wasserbad Tetramethylisatoid (s. u.) (HE., *B.* 51, 184; vgl. HE., LAUTH, *J. pr.* [2] 112 [1926], 332; HANTZSCH, *B.* 56 [1923], 2110). — Die alkoh. Lösung erteilt der Haut einen unangenehmen Geruch (M., *A. ch.* [9] 11, 53). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot (M., *A. ch.* [9] 11, 53). — $AgC_{10}H_7O_2N$. Grauroter Niederschlag. Leicht löslich in Pyridin mit bläulicher Farbe (HE., *B.* 51, 184).

Tetramethylisatoid $C_{10}H_{10}O_4N_2$. Besitzt nach HANTZSCH, *B.* 56 [1923], 2110; HELLER, LAUTH, *J. pr.* [2] 112 [1926], 332 nebenstehende Konstitution. — *B.* Aus dem Silbersalz des 5,7-Dimethyl-isatins durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in wasserhaltigem Benzol auf dem Wasserbad (HE., *B.* 51, 185; HA., *B.* 56, 2117; HE., L., *J. pr.* [2] 112, 335). — Dunkelrote Prismen. *F.*: 204° (Zers.) (HE., *B.* 51, 185). Leicht löslich



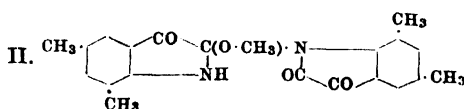
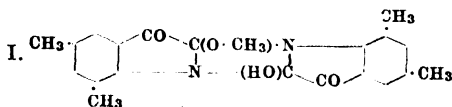
¹⁾ Dort irrtümlich als N,N'-Bis-(6-chlor-2-methyl-phenyl)-cyanformamidin bezeichnet.

in Chloroform, Benzol, Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig, schwer löslich in Äther (HE., B. 51, 185). Unlöslich in 50%iger Schwefelsäure (HE., B. 51, 185). — Geht beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln, allmählich auch beim Aufbewahren der Lösung in Benzol in das Lactam des 2-[4.6-Dimethyl-2-carboxy-anilino]-5.7-dimethyl-indoxyls (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3596) über (HE., B. 51, 185; HE., L., J. pr. [2] 112 [1926], 336). Liefert bei Einw. von verd. Natronlauge „ β -Tetramethylisatoid“ (s. u.) (HE., B. 51, 187; HE., L., J. pr. [2] 112, 336; vgl. dagegen HANTZSCH, B. 56, 2112). Gibt beim Behandeln mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad Tetramethylisatoidmonomethyläther (s. u.) (HE., B. 51, 186; vgl. B. 55 [1922], 2696). Liefert bei Einw. von Diazomethan in Äther 2.3(oder 2.4 oder 3.4)-Dioxy-6.8-dimethyl-chinolin vom Schmelzpunkt 253° (S. 244) (HE., B. 52, 744). Beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Alkohol erhält man ein Bis-phenylhydrazon (?) [gelbe Nadeln; F: gegen 216° (Zers.)] (HE., B. 51, 186; vgl. HA., B. 56, 2112). — Tetramethylisatoid löst sich in konz. Schwefelsäure mit trübdunkel-violetter Farbe (HE., B. 51, 185; vgl. HA., B. 55 [1922], 3184).



„ β -Tetramethylisatoid“ $C_{20}H_{22}O_4N_4$. Zur Konstitution vgl. HELLER, B. 53 [1920], 1547; HE., LAUTH, J. pr. [2] 112 [1926], 332; vgl. dagegen HANTZSCH, B. 56 [1923], 2112. — B. Bei Einw. von verd. Natronlauge auf Tetramethylisatoid (S. 403) (HE., B. 51, 187). — Blaurote Prismen. Sintert gegen 250°, schmilzt gegen 279°; schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Aceton; leicht löslich in Ammoniak und verd. Natriumcarbonat-Lösung (HE., B. 51, 187). — Geht beim Auflösen in Aceton sowie beim Erwärmen mit Eisessig in das Lactam des 2-[4.6-Dimethyl-2-carboxy-anilino]-5.7-dimethyl-indoxyls (Syst. No. 3596) über (HE., B. 51, 187, 188; vgl. HE., L.). Gibt bei längerer Einw. von verd. Natronlauge 5.7-Dimethyl-isatin (HE., B. 51, 187). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach rötlich-gelber Farbe (HE., B. 51, 187). — Natriumsalz. Rot. Schwer löslich (HE., B. 51, 187). — Silbersalz. Blaurotes Pulver. Löslich in Pyridin mit rötlicher, in verd. Natronlauge und Ammoniak mit blauroter Farbe (HE., B. 51, 187).

Tetramethylisatoid-monomethyläther $C_{21}H_{24}O_4N_4$, Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. HELLER, B. 53 [1920], 1547, B. 55 [1922], 2696; HANTZSCH, B. 55, 3182. — B. Beim Behandeln von Tetramethylisatoid (s. o.) mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (HELLER, B. 51, 186). Man erhitzt das Silbersalz des 5.7-Dimethyl-isatins mit Methyljodid



in Benzol unter Druck auf 100° (HE., B. 51, 1271). — Rote Tafeln (aus Methanol). F: 232° (HE., B. 51, 1271), 237° (Zers.) (HE., B. 55 [1922], 2696), ca. 245° (Zers.) (HA., B. 55, 3182). Unlöslich in Alkalien (HE., B. 51, 186). — Liefert bei längerem Erhitzen mit verd. Natronlauge oder Kochen mit Eisessig 5.7-Dimethyl-isatin (HE., B. 51, 1272). Gibt mit Phenylhydrazin in Alkohol gelbrote Prismen vom Schmelzpunkt 203° (HE., B. 51, 186).

„ β -Tetramethylisatoid-monomethyläther“ $C_{21}H_{24}O_4N_4$. Zur Konstitution vgl. HELLER, LAUTH, J. pr. [2] 112 [1926], 333. — B. Aus dem Silbersalz des „ β -Tetramethylisatoids“ bei längerer Einw. von Methyljodid in Methanol im Dunkeln (HE., B. 51, 187) sowie aus dem Natriumsalz beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (HE., B. 51, 188). Beim Behandeln von Tetramethylisatoid mit Diazomethan in Äther (HE., B. 51, 188). — Gelbrote Tafeln (aus Methanol). F: gegen 210° (Zers.) (HE.). Unlöslich in verd. Alkalien (HE.). — Geht beim Erhitzen mit 50%iger Essigsäure in Tetramethylisatoid-monomethyläther über (HE.; HE., L.).

5.7-Dimethyl-isatin-oxim-(3) $C_{16}H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \begin{matrix} \diagup C(N \cdot OH) \\ \diagdown NH \end{matrix} CO$. B. Beim Behandeln von 5.7-Dimethyl-isatin mit Hydroxylamin oder mit Acetaldoxim und verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (SPÄTH, M. 40, 104). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 229—230°.

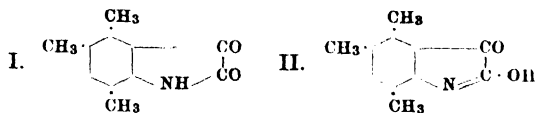
5.7-Dimethyl-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{16}H_{15}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \begin{matrix} \diagup C=N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \end{matrix}$ bzw. desmotrope Formen (S. 516). B. Beim Kochen von

5.7-Dimethyl-dioxindol mit Phenylhydrazin in Wasser, Alkohol oder Essigsäure (MARTINET, C. r. 168, 690). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigsäure). F: 274° (M., A. ch. [9] 11, 94). Löslichkeit in Essigsäure: M., A. ch. [9] 11, 94. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelbraune, rasch in Hellgrün übergehende Färbung (M., A. ch. [9] 11, 94).

1.5.7-Trimethyl-isatin $C_{11}H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} CO$. B. Beim Erhitzen von 5.7-Dimethyl-isatin mit Natriummethylat-Lösung und Methyljodid im Rohr auf 100° (HELLER, B. 51, 184). — Dunkelrote Blätter (aus Methanol). F: 214°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Methanol und Aceton, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin. Löslich in warmen verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 161°. — Gibt langsam eine dunkelgrüne Indophenin-Reaktion.

4. 2.3-Dioxo-4.5.7-trimethyl-indolin bzw. 2-Oxy-3-oxo-4.5.7-trimethyl-indolenin

$C_{11}H_{11}O_2N$, Formel I bzw. II, 4.5.7-



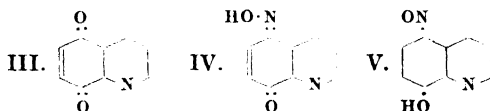
Trimethyl-isatin. B. Aus 3-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-4.5.7-trimethyl-oxindol (Syst. No. 3427) beim Erwärmen mit Jod in Eisessig (HELLER, A. 375, 278) oder mit Chromschwefelsäure + Essigsäure (H., B. 51, 1280). — Rote Nadeln (aus Xylol oder Essigsäure). F: 276°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in Wasser, Alkohol und Benzol (H., A. 375, 278). Löslich in verd. Alkalien mit unbeständiger dunkelroter Farbe (H., B. 51, 1280). — Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Benzol auf dem Wasserbad dunkelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 229—230° (H., B. 51, 1281). — 4.5.7-Trimethyl-isatin gibt langsam eine braune bis blaugrüne Indopheninreaktion (H., A. 375, 279). — Silbersalz. Krystalle (aus Benzol) oder Nadeln. Schmilzt von 250° an (H., B. 51, 1281). Schwer löslich in heißem Benzol mit brauner Farbe.

4.5.7-Trimethyl-isatin-phenylhydrazon - (3) $C_{17}H_{17}ON_3 =$

$(CH_3)_2C_6H \begin{smallmatrix} \diagup C=N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \\ NH \end{smallmatrix}$. B. Aus 4.5.7-Trimethyl-isatin und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (HELLER, A. 375, 279). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Toluol). F: 248°.

6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.

1. 5.8-Dioxo-5.8-dihydro-chinolin, Chinolinchinon - (5.8) $C_9H_5O_2N$, Formel III.



Chinolinchinon-(5.8)-oxim-(5) bzw.

5-Nitroso-8-oxy-chinolin $C_9H_5O_2N_2$,

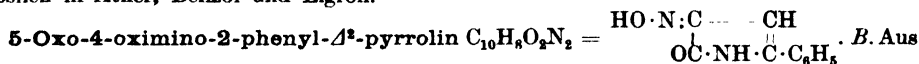
Formel IV bzw. V (S. 518). Gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf 100° eine bei 220° (Zers.) schmelzende Verbindung, bei längerem Kochen 5-Amino-8-oxy-chinolin (COHN, J. pr. [2] 83, 504). Einw. von Alkalisulfit: C. — Gibt mit Phenol und Schwefelsäure die LIEBERMANNsche Reaktion.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_7O_2N$.

1. 4.5-Dioxo-2-phenyl- Δ^2 -pyrrolin $C_{10}H_7O_2N = \begin{smallmatrix} OC-CH \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. B. Aus salzsauerm oder pikrinsaurem 5-Oxo-4-methylimino-2-phenyl- Δ^2 -pyrrolin beim Behandeln mit Wasser (MUMM, MÜNCHMEYER, B. 43, 3354). — Ziegelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Ligroin und Wasser, unlöslich in Äther. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf 100° Benzoylbrenztraubensäure. Beim Auflösen in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Ansäuern erhält man α -Oxo- γ -imino- γ -phenyl-buttersäure. Beim Schütteln mit konz. Ammoniak entsteht α -Oxo- γ -imino- γ -phenyl-buttersäureamid. — Löslich in Natriummethylat-Lösung mit blauvioletter Farbe. Gibt beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol eine intensive grüne Färbung (M., M., B. 43, 3348).

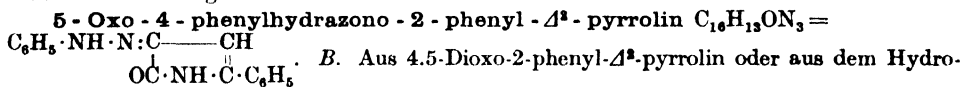
5-Oxo-4-methylimino-2-phenyl- Δ^2 -pyrrolin, 4-Methylimino-2-phenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{11}H_{10}ON_2 = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot N : C-CH \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. B. Das Hydrochlorid entsteht aus α -Methylimino- β -benzoyl-propionsäurenitril beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Methanol unter Kühlung; man erhält die freie Base aus dem Hydrochlorid beim Behandeln mit Natrium-

dicarbonat (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* 43, 3351). — Grünlichgelbe Krystalle mit 1 H_2O (aus verd. Methanol). Gibt das Krystallwasser beim Erhitzen im Vakuum nicht ab (M., M., *B.* 43, 3349). F: 110—120° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin, schwer in Benzol, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von verd. Salzsäure das Hydrochlorid zurück. Beim Behandeln mit Natronlauge erhält man das Natriumsalz. — $NaC_{11}H_{10}ON_3 + 2H_2O$. Rot. F: 80—85°. Hygroskopisch. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren. Gibt bei der Einw. von Salzsäure das Hydrochlorid. — $C_{11}H_{10}ON_3 + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 147—150°. — $C_{11}H_{10}ON_3 + HCl + 2H_2O$. Dunkelrote, etwas hygroskopische Nadeln. F: 114°. Verliert das Krystallwasser beim Erhitzen im Vakuum. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. Liefert bei der Einw. von Wasser 4.5-Dioxo-2-phenyl- Δ^2 -pyrrolin. Reizt zum Niesen. — Pikrat $C_{11}H_{10}ON_3 + C_6H_5O_7N_3$. Dunkelrote Krystalle (aus Methanol). F: 178°. Löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, schwerer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

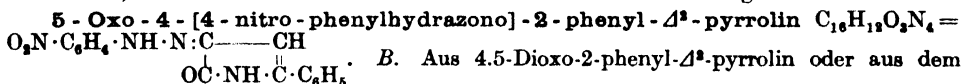


4.5-Dioxo-2-phenyl- Δ^2 -pyrrolin oder aus dem Hydrochlorid des 5-Oxo-4-methylimino-2-phenyl- Δ^2 -pyrrolins beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* 43, 3357). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 213° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Löslich in verd. Alkalien mit brauner Farbe.

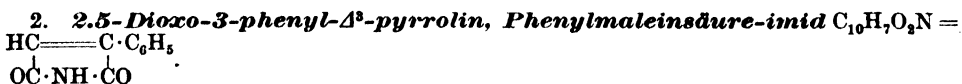
Verbindung $C_{16}H_{11}O_3N_3$ (wahrscheinlich γ -Imino- α -oximino- γ -phenyl-butyrhydroxamsäure). *B.* Aus 5-Oxo-4-oximino-2-phenyl- Δ^2 -pyrrolin bei der Einw. von Hydroxylamin in Natronlauge (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* 43, 3357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181—182°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin.



chlorid des 5-Oxo-4-methylimino-2-phenyl- Δ^2 -pyrrolins durch Kochen mit Phenylhydrazin-hydrochlorid in Alkohol (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* 43, 3358). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 240° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol, Benzol, Ligroin und Chloroform, sehr schwer in Äther und Wasser. Unlöslich in Natronlauge und verd. Säuren.



Hydrochlorid des 5-Oxo-4-methylimino-2-phenyl- Δ^2 -pyrrolins durch Kochen mit 4-Nitrophenylhydrazin in Eisessig (MUMM, MÜNCHMEYER, *B.* 43, 3358). — Rote Nadeln (aus Amylalkohol). F: 285° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Löslich in verd. Alkalilauge mit blauer Farbe.

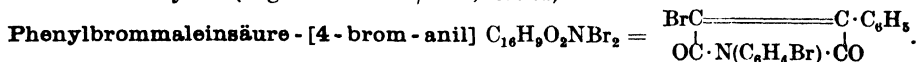


Phenylmaleinsäureanil $C_{16}H_{11}O_3N = \begin{array}{c} HC \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} \quad B. \text{ Aus 1.3-Diphenyl-}\Delta^2\text{-pyrrolon-(5) durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig (ALMSTRÖM, A. 411, 377). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 116—117°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol.}$

Phenylmaleinsäure-[4-brom-anil] $C_{16}H_{10}O_3NBr = \begin{array}{c} HC \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4Br) \cdot CO \end{array} \quad B. \text{ Aus 1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl-}\Delta^2\text{-pyrrolon-(5) durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig in der Wärme (ALMSTRÖM, A. 411, 374). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 158—159°. Leicht löslich in heißem Eisessig und heißem Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. — Reduziert Permanganat, addiert aber kein Brom. Liefert beim Kochen mit Natronlauge und Ansäuern der Lösung Phenylmaleinsäureanhydrid und Phenylfumarsäure.}$

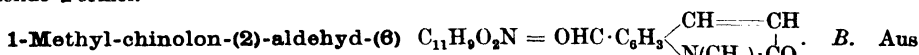
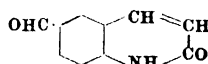
Phenylchlormaleinsäureanil $C_{16}H_{10}O_3NCl = \begin{array}{c} ClC \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} \quad B. \text{ Aus 1.3-Di-phenyl-}\Delta^2\text{-pyrrolon-(5) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphor-}$

oxychlorid auf 90° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (ALMSTRÖM, A. 411, 377). — Nadeln (aus Eisessig). F: 103—104°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Äther, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Ligroin. — Reduziert Permanganat-Lösung. Addiert nicht Brom. Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge und Ansäuern der Lösung Phenyl-chlormaleinsäureanhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 262).



B. Aus 1-[4-Brom-phenyl]-3-phenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) durch Kochen mit ca. 4 Mol Brom in Eisessig und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser (ALMSTRÖM, A. 411, 379). — Existiert in zwei Modifikationen: hellgelbe Tafeln, F: 105—107° und gelbe Säulen, F: 128—130°. Beide Modifikationen können durch Impfen der Schmelze ineinander übergeführt werden. Aus kalten Lösungen scheidet sich vorzugsweise die niedrigerschmelzende, aus warmen Lösungen die höherschmelzende Form ab. Beim Aufbewahren geht die niedrigerschmelzende Form in die höherschmelzende über. Beide Modifikationen sind leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Ligroin, reduzieren Permanganat-Lösung, absorbieren kein Brom und liefern beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung und Ansäuern der mit Wasser verdünnten Lösung [α' -Äthoxy- α -phenyl-maleinsäure]-anhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 353) und 4-Brom-anilin.

3. 2-Oxo-6-formyl-1,2-dihydro-chinolin, 6-Formyl-chinolon-(2), Chinolon-(2)-aldehyd-(6) $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.

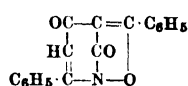


dem Jodmethylat des Chinolin-aldehyds-(6) durch Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 33). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. — Liefert bei der Behandlung mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(6).

3. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_9O_2N$.

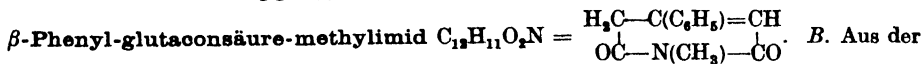
1. 4,6-Dioxo-2-phenyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin $C_{11}H_9O_2N = H_2C \cdot CO \cdot CH \begin{array}{c} | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ ist desmotrop mit 4,6-Dioxy-2-phenyl-pyridin, S. 244.

1-Oxy-4,6-dioxo-2-phenyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin $C_{11}H_9O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH \\ | \\ OC \cdot N(OH) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ B. Aus der Verbindung der neben-



stehenden Formel (Syst. No. 4298) beim Erhitzen mit alkoh. Lauge auf dem Wasserbad (SCHÖTTLE, B. 45, 2344; Ж. 47, 666). — Nadeln (aus Ligroin). F: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Benzol und heißem Äther; leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak. — $AgC_{11}H_9O_3N$.

2. 2,6-Dioxo-4-phenyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridin, β -Phenyl-glutaconsäureimid $C_{11}H_9O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(C_6H_5) \cdot CH \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-4-phenyl-pyridin.



Dimethylsulfat-Verbindung des 5-Phenyl-isoxazols (Syst. No. 4196) und Natriummalonat in Wasser (KNUST, MUMM, B. 50, 569). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Löst sich in Alkalien. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 204°. Verliert beim Umkrystallisieren aus Alkohol die Salzsäure. — Sulfat. F: 256°. Verliert beim Umkrystallisieren aus Alkohol die Schwefelsäure.

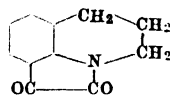
β -Phenyl-glutaconsäure-anil $C_{17}H_{15}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(C_6H_5) \cdot CH \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$ (S. 520). B. Durch Erhitzen von β -Phenyl-glutaconsäuremonoanilid auf 150° (BLAND, THORPE, Soc. 101, 870).

3. 2,5-Dioxo-3-methyl-4-phenyl- Δ^2 -pyrrolin, Methyl-phenyl-maleinsäure-imid $C_{11}H_9O_3N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$

Methyl-phenyl-maleinsäure-anil $C_{17}H_{15}O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Aus

3-Methyl-1.4-diphenyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig (ALMSTRÖM, A. 416, 284). — Hellgelbe Tafeln (aus Methanol). F: 106—107°. — Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung und Ansäuern der wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts Methylphenylmaleinsäureanhydrid.

4. **1.8-Oxalyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 2.3-Dioxo-1.7-trimethylen-indolin, 1.7-Trimethylen-isatin** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1.7-Trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester beim Behandeln mit Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern (GUYOT, MARTINET, C. r. 156, 1628; M., C. r. 166, 998; A. ch. [9] 11, 106). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Wasser. — Liefert bei der Einw. von Kalilauge [1.2.3.4-Tetrahydro-chinolyl-(8)]-glyoxylsäure (M., C. r. 166, 999; A. ch. [9] 1. 127). Gibt beim Behandeln mit Kaliumcyanid und Salzsäure 3-Cyan-1.7-trimethylen-dioxindol (M., C. r. 166, 998; A. ch. [9] 11, 63). — Löslich in Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die auf Zusatz von Thiophen in Blau übergeht.



1.7-Trimethylen-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{17}H_{15}ON_3 = \begin{array}{c} CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad | \\ CH_2 \cdot N \quad CO \end{array}$. B. Aus 1.7-Trimethylen-isatin (MARTINET, A. ch. [9] 11, 107) oder 1.7-Trimethylen-dioxindol (M., C. r. 166, 691) und Phenylhydrazin in Lösung. — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure), F: 150° (M., A. ch. [9] 11, 107); Krystalle (aus Alkohol und aus Essigsäure), F: 142° (M., C. r. 166, 691). Löslich in warmem Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in siedendem Wasser; siedender Alkohol löst 3—4%. — Wird durch siedende verdünnte Salzsäure nicht hydrolysiert. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiver roter Farbe.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{11}O_2N$.

1. **2.6-Dioxo-3-methyl-4-phenyl-1.2.5.6 (oder 1.2.3.6)-tetrahydro-pyridin, γ (oder α)-Methyl- β -phenyl-glutaconsäure-imid** $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \quad NH \quad CO \end{array}$ oder $\begin{array}{c} HC \cdot C(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \quad NH \quad CO \end{array}$.

γ (oder α)-Methyl- β -phenyl-glutaconsäure-anil¹⁾ $C_{18}H_{15}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$ oder $\begin{array}{c} HC \cdot C(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Aus α (oder γ)-Methyl- β -phenyl-glutaconsäure-monoanilid beim Erhitzen auf 160° (THORPE, WOOD, Soc. 103, 1577). Aus den drei Formen der α (oder γ)-Methyl- β -phenyl-glutaconsäure beim Erhitzen mit 1 Mol Anilin auf 170° (TH., W.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 216°.

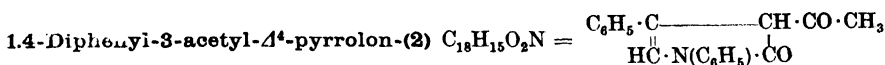
2. **2.5-Dioxo-3-äthyl-4-phenyl- Δ^3 -pyrrolin, Äthyl-phenyl-maleinsäure-imid** $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot C_2H_5 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$.

Äthylphenylmaleinsäure-anil $C_{18}H_{15}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot C_2H_5 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Aus 3-Äthyl-

1.4-diphenyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig (ALMSTRÖM, A. 416, 288). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 79—80°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Methanol. — Gibt beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung und folgenden Ansäuern der Lösung Äthylphenylmaleinsäureanhydrid.

3. **4-Phenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2)** $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ HC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ bzw. desmotrope Formen.

¹⁾ Zur Konstitution der Methyl- β -phenyl-glutaconsäuren vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienene Arbeit von GIDVANI, KON, Soc. 1932, 2443.



B. Aus Phenacylanilin beim Kochen mit Acetessigsäureäthylester oder Acetessigsäuremethyl-ester (ALMSTRÖM, *A.* 411, 361, 362). — Gelbe Säulen (aus Eisessig). *F.*: 111—112°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Ligroin. Ziemlich schwer löslich in Natronlauge. — Reduziert Permanganat in Aceton. Absorbiert Brom in Eisessig. Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5); dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°), mit Hydrazinhydrat oder mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung (*A.*, *A.* 411, 372). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° 3-Methyl-1.4-diphenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) und 3-Methyl-1.4-diphenyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) (*A.*, *A.* 416, 282). Beim Erhitzen des Natriumsalzes $\text{NaC}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ (s. u.) mit Methyljodid auf 100° entsteht ebenfalls 3-Methyl-1.4-diphenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) (*A.*, *A.* 416, 283). Bei der Einw. von Natronlauge und Dimethylsulfat erhält man 2-Methoxy-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol und geringe Mengen 3-Methyl-1.4-diphenyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) (*A.*, *A.* 416, 285). Einw. von Diazomethan in Äther: *A.*, *A.* 416, 289. Gibt beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid und Kochen des Reaktionsprodukts mit Acetylchlorid eine Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (s. u.) (*A.*, *A.* 416, 289). — Gibt mit *p*-Diazobenzolsulfonsäure in alkoholisch-sodaalkalischer Lösung eine gelbrote Färbung (*A.*, *A.* 416, 290). Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelgrüne Färbung (*A.*, *A.* 411, 362). — $\text{NaC}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. Nadeln. Zersetzt sich beim Aufbewahren und beim Erwärmen; ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (*A.*, *A.* 411, 362; 416, 281). — $\text{NaC}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Zersetzliche Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich beim Aufbewahren dunkelgrün (*A.*, *A.* 411, 363; 416, 281).

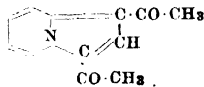
Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. *B.* Aus 1.4-Diphenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Benzol und nachfolgenden Kochen mit Acetylchlorid (ALMSTRÖM, *A.* 416, 289). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 119—120°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in Natronlauge. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine schwarzrote Färbung.

Monoxim $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \text{-----} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$ *B.* Beim Kochen von 1.4-Diphenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig (ALMSTRÖM, *A.* 411, 362). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 188° (Zers.). Löslich in warmer Natronlauge.

1- β -Naphthyl-4-phenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \text{-----} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{CO} \end{array}$ *B.* Aus β -Naphthyl-phenacylamin beim Kochen mit Acetessigester (ALMSTRÖM, *A.* 411, 370). — Grünlichgelbe Säulen (aus Eisessig). *F.*: 117—118°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. Kaum löslich in Natronlauge. — Reduziert Permanganat. Absorbiert Brom. Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure 1- β -Naphthyl-3-phenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine schwarzgrüne Färbung.

Monoxim $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \text{-----} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{CO} \end{array}$ *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in Alkohol (ALMSTRÖM, *A.* 411, 370). — Säulen (aus Eisessig). *F.*: 186° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol; löslich in Natronlauge.

4. 1.3-Diacetyl-pyrrocolin, 1.3-Diacetyl-indolizin, Picolid $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* 62 [1929], 1070. — *B.* Aus α -Picolin durch Erhitzen mit 6—7 Tln. Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200—220° (SCHOLTZ, *B.* 45, 739). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 176° (SCH.). Kp: 360° (geringe Zersetzung) (SCH., *B.* 45, 735). Löslich in ca. 50 Tln. kaltem Alkohol; sehr leicht löslich in Chloroform, Pyridin und Eisessig, fast unlöslich in Äther (SCH.). Löslich in konz. Salzsäure, fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus (SCH.). — Entfärbt Permanganat-Lösung (SCH.). Addiert Brom in Chloroform-Lösung (SCH.). Gibt beim Kochen mit 25%iger Salzsäure Pyrrocolin (*S.* 120) (SCH.). Liefert bei der Einw. von 25%iger Salpetersäure in Eisessig bei Zimmertemperatur x-Nitro-1(oder 3)-acetyl-pyrrocolin, beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure in Eisessig x.x-Dinitro-pyrrocolin(?) (SCH., *B.* 45, 1722; vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, *B.* 62 [1929], 1069). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Eisessig + Chlorwasserstoff zu 1(oder 3)-Acetyl-3(oder 1)-[β -chlor- β -phenyl-propionyl]-pyrrocolin (SCH., *B.* 45, 1721), in alk. Lösung zu



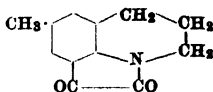
1.3-Dicinnamoyl-pyrrocolin (SCH., B. 45, 740). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther 3(oder 1)-[α -Oxy-isopropyl]-1(oder 3)-acetyl-pyrrocolin (SCH., FRAUDE, B. 46, 1077).

Monoxim $C_{12}H_{15}O_2N_2 = NC_6H_5(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$. Fast farblose Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 244° (SCHOLTZ, B. 45, 740).

Monophenylhydrazon $C_{16}H_{17}ON_2 = NC_6H_5(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168° (SCHOLTZ, B. 45, 740).

Monosemicarbazon $C_{18}H_{19}O_2N_4 = NC_6H_5(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 233° (SCHOLTZ, B. 45, 740).

5. **6-Methyl-1.8-oxalyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 2.3-Dioxo-5-methyl-1.7-trimethylen-indolin, 5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin** $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Methyl-1.7-trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester beim Behandeln mit Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern (MARTINET, C. r. 166, 998; A. ch. [9] 11, 108). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 185°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in siedendem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge [6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolinyl-(8)]-glyoxylsäure (M., A. ch. [9] 11, 128). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach orangefarbener Farbe, die auf Zusatz von Thiophen in Blau übergeht.



5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{18}H_{17}ON_3 = H_2C \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \text{CH}_2 \cdot N \text{---} \text{CO} \end{array}$. B. Bei Einw. von Phenylhydrazin auf 5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin (M., C. r. 166, 998; A. ch. [9] 11, 109) oder auf 5-Methyl-1.7-trimethylen-dioxindol (M., C. r. 168, 691). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 177°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit granatroter Farbe, die allmählich in Gelb übergeht.

5. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{13}O_2N$.

1. **2.6-Dioxo-4-methyl-3-benzyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, β -Methyl- γ -benzyl-glutaconsäure-imid** $C_{13}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3) : C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ OC \text{---} NH \text{---} CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-4-methyl-3-benzyl-pyridin, S. 245.

β -Methyl- γ -benzyl-glutaconsäure-anil¹⁾ $C_{19}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3) : C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ OC \text{---} N(C_6H_5) \text{---} CO \end{array}$. B.

Beim Erhitzen von β -Methyl- γ -benzyl-glutaconsäure-monoanilid auf 160° (BLAND, THORPE, Soc. 101, 1747). Beim Erhitzen von β -Methyl- γ -benzyl-glutaconsäure oder β -Methyl- α -benzyl-glutaconsäure mit Anilin auf 160° (B., TH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Unlöslich in Äther. Verhält sich bei der Titration wie eine einbasische Säure.

2. **4-p-Tolyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2)** $C_{13}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \text{---} CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ HC \text{---} NH \text{---} CO \end{array}$ bzw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-4-p-tolyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) bzw. 1-Phenyl-2-oxy-4-p-tolyl-3-acetyl-pyrrol $C_{19}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \text{---} CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ HC \text{---} N(C_6H_5) \text{---} CO \end{array}$ bzw.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von ω -Anilino-4-methyl-acetophenon mit Acetessigester (ALMSTRÖM, A. 411, 364). — Grünlichgelbe Säulen (aus Alkohol). F: 100–101°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol, Eisessig und Äther, schwer in Ligroin. Löslich in Natronlauge. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelgrüne Färbung.

Monoxim $C_{15}H_{15}O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \text{---} CH \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CH_3 \\ HC \text{---} N(C_6H_5) \text{---} CO \end{array}$. B. Beim Kochen von 1-Phenyl-4-p-tolyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natrium-acetat in Essigsäure (ALMSTRÖM, A. 411, 365). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 202° (Zers.).

¹⁾ Zur Konstitution der β -Methyl-benzyl-glutaconsäuren vgl. die nach dem Literatur-Schluss-termin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienene Arbeit von KOW, WATSON, Soc. 1932, 2.

3. **3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-4-benzal-pyrrolidin**, γ - γ -Dimethyl- α -benzal-tetramsäure $C_{13}H_{13}O_5N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH : C \text{---} CO \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus γ - γ -Dimethyl-tetramsäure (S. 332) durch Erhitzen mit Benzaldehyd auf 160° (GABRIEL, B. 47, 3037). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 168—170°.

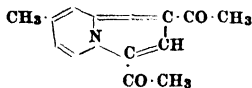
4. **3-Methyl-4-phenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2)** $C_{13}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot NH \cdot CO \end{array}$

3-Methyl-1.4-diphenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) $C_{19}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Aus 1.4-Diphenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) durch Erhitzen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung auf 100° oder aus der Natriumverbindung des 1.4-Diphenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolons-(2) beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° (ALMSTRÖM, A. 416, 282, 283). — Krystalle (aus Methanol). F: 115—116°. — Reduziert Permanganat in Aceton langsam.

Monosemicarbazon $C_{20}H_{21}O_2N_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{---} C(CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$

B. Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig (ALMSTRÖM, A. 416, 283). Krystalle (aus Alkohol). F: 217° (Zers.).

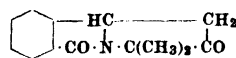
5. **5-Methyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin**, **5-Methyl-1.3-diacetyl-indolizin**, Methylpicolid $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, B. 62 [1929], 1072. — B. Aus 2.4-Dimethylpyridin bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200—220° (SCHOLTZ, B. 45, 746; Ar. 251, 673). — Tafeln (aus Wasser). F: 180°. — Gibt beim Kochen mit 25%iger Salzsäure 5-Methyl-pyrrocolin (S. 125).



Monoxim $C_{13}H_{14}O_2N_2 = NC_6H_4(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$. B. Bei Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumacetat auf 5-Methyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin in verd. Alkohol (SCHOLTZ, Ar. 251, 674). — Nadeln (aus Alkohol). F: 256°.

Monophenylhydrazon $C_{19}H_{19}ON_2 = NC_6H_4(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus 5-Methyl-1.3-diacetyl-indolizin und Phenylhydrazin in Eisessig (SCHOLTZ, Ar. 251, 674). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 166°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

6. **5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4)** $C_{13}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Nitro-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4) durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphoniumjodid in Eisessig, neben 3-Amino-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4) (GABRIEL, B. 44, 75). Durch Kochen von 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4) oder von 5.5-Dimethyl-2-[2-carboxy-phenyl]- Δ^2 -pyrrolon-(4) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (G., B. 44, 78). — Nadeln. F: 172—173°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in heißem Alkohol. — Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure x-Nitro-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4).

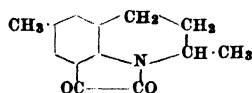


Monoxim $C_{13}H_{14}O_3N_2 = NC_6H_4O(:N \cdot OH)$. B. Aus der vorangehenden Verbindung durch Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und alkoh. Kalilauge (GABRIEL, B. 44, 78). — Prismen (aus Alkohol). F: 220—221,5° (Zers.). Unlöslich in Ammoniak.

Monophenylhydrazon $C_{19}H_{19}ON_2 = NC_6H_4O(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)$. B. Aus 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4) und Phenylhydrazin in Essigsäure (GABRIEL, B. 44, 78). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). F: 215—217,5°.

x-Nitro-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4) $C_{13}H_{13}O_4N_2 = O_2N \cdot C_{13}H_{13}O_3N$. B. Aus 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4) bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (GABRIEL, B. 44, 79). — Säulen (aus Alkohol). F: 172—173° (Zers.).

7. **2.6-Dimethyl-1.8-oxalyl-1.2.3.4-tetrahydro- α -chinolin**, **2.3-Dioxo-5-methyl-1.7-[α -methyl-trimethylen]-indolin**, **5-Methyl-1.7-[α -methyl-trimethylen]-isatin** $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Methyl-1.7-[α -methyl-trimethylen]-dioxindol-carbonsäure-(3)-



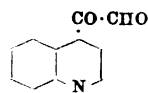
äthylester (Syst. No. 3371) beim Behandeln mit Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern (MARTINET, *C. r.* **106**, 998; *A. ch.* [9] **11**, 109). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Löslich in Eisessig und siedendem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge [2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoly(8)]-glyoxylsäure (Syst. No. 3366) (M., *A. ch.* [9] **11**, 129). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die auf Zusatz von Thiophen in Blau übergeht.

5-Methyl-1.7-[α -methyl-trimethylen]-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{16}H_{19}ON_3 = H_3C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus 5-Methyl-1.7-[α -methyl-trimethylen]- $CH_3 \cdot HC \cdots N \cdots CO$ isatin und Phenylhydrazin in Essigsäure (MARTINET, *C. r.* **106**, 998; *A. ch.* [9] **11**, 110). — Orangefelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 141°. Löslich in Äther und warmem Alkohol. Löslich in Schwefelsäure mit roter Farbe, die schnell in Gelb übergeht.

7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$.

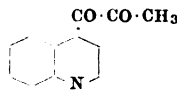
1. Chinoly(4)-glyoxal $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

4-Oximinocetyl-chinolin, Oximinomethyl-chinoly(4)-keton $C_{11}H_9O_2N_2 = HO:N:CH \cdot CO \cdot C_6H_4N$. B. Aus 4-Acetyl-chinolin bei der Einw. von Amylnitrit und Natriumäthylat-Lösung (KAUFMANN, KUNKLER, PEYER, *B.* **46**, 62). — Wasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 237—242° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Alkohol und Chloroform. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-[β -Amino- α -oxy-äthyl]-chinolin.



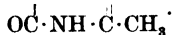
2. 4-[α,β -Dioxo-propyl]-chinolin, Methyl-[chinoly(4)]-diketon $C_{12}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

4-[α -Oximino-propionyl]-chinolin, [α -Oximino-äthyl]-[chinoly(4)]-keton $C_{12}H_9O_4N_2 = CH_3 \cdot C:N(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4N$. B. Aus 4-Propionyl-chinolin beim Behandeln mit Äthylnitrit und Natriumäthylat-Lösung (RABE, PASTER-NACK, *B.* **46**, 1031). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 220°.

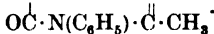


3. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{11}O_2N$.

1. 4.6-Dioxo-2-methyl-5-benzal-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:C \cdot CO \cdot CH$

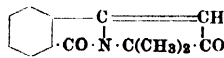


1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-benzal-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:C \cdots CO \cdots CH$



B. Aus 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin durch Erhitzen mit Benzaldehyd in alkoh. Kalilauge (ZONEW, PETRENKO-KRITSCHENKO, *Ж.* **45**, 1098; *C.* **1914 I**, 676). — F: 308—309°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, unlöslich in Wasser.

2. 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4) $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.2-Dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) durch Erhitzen auf ca. 190° oder durch Kochen mit Mineralsäuren (GABRIEL, *B.* **44**, 74). Beim Erhitzen von Methyl-[α -phthalimido-isopropyl]-keton mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 100° (G., *B.* **46**, 1341). Beim Kochen von 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester (G., *B.* **44**, 72, 74) oder von 5.5-Dimethyl-3-cyan-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4) (G., *B.* **46**, 1350) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48). — Nadeln (aus Wasser). F: 125—126°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4) (G., *B.* **44**, 77). Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht 3-Brom-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4), bei der Einw. von rauchender Salpetersäure bei höchstens 20° 3-Nitro-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4) (G., *B.* **44**, 75). Beim Erwärmen mit Alkalien erhält man 2.2-Dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) (G., *B.* **44**, 74).

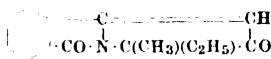


3 - Brom - 5.5 - dimethyl - 1(CO).2 - benzoylen - Δ^2 - pyrrolon - (4) $C_{13}H_{10}O_2NBr =$
 $C_6H_4 \cdot \overset{\text{OC}}{\underset{\text{OC}}{\text{N}}} \cdot \overset{\text{C}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2 \cdot \overset{\text{C}}{\text{C}}\text{Br}$. B. Aus 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4) und Brom
 in Eisessig (GABRIEL, B. 44, 75). — Gelbliche Säulen (aus Eisessig). F: 224—225°.

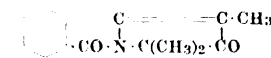
3 - Nitro - 5.5 - dimethyl - 1(CO).2 - benzoylen - Δ^2 - pyrrolon - (4) $C_{13}H_{10}O_4N_2 =$
 $C_6H_4 \cdot \overset{\text{OC}}{\underset{\text{OC}}{\text{N}}} \cdot \overset{\text{C}}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2 \cdot \overset{\text{C}}{\text{C}}\text{NO}_2$. B. Aus 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4) durch
 Einw. von rauchender Salpetersäure bei höchstens 20° (GABRIEL, B. 44, 75). Aus 4-Nitro-
 2.2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) beim Kochen mit Acetanhydrid (G., B.
 44, 83). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 264—265° (Zers.). Schwer löslich in heißem
 Alkohol, etwas leichter in heißem Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoff-
 säure (D: 1,7) und Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid 5.5-Dimethyl-1(CO).2-ben-
 zoylen-pyrrolidon-(4) und 3-Amino-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4).

4. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{13}O_2N$.

**1. 5 - Methyl - 5 - äthyl - 1(CO).2 - benzoylen - Δ^2 - pyr-
 rolon - (4)** $C_{14}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Er-
 hitzen von 2-Methyl-2-äthyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3)
 über den Schmelzpunkt (PFAEHLER, B. 46, 1715). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol).
 F: 94—95°.



**2. 3.5.5 - Trimethyl - 1(CO).2 - benzoylen - Δ^2 - pyr-
 rolon - (4)** $C_{14}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Äthyl-
 [α-phthalimido-isopropyl]-keton durch Erhitzen mit Natrium-
 methylat-Lösung im Rohr auf 100° (GABRIEL, B. 47, 2923). — Krystalle. F: 204—205°
 (Gelbfärbung).

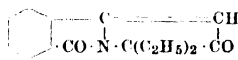


5. Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{15}O_2N$.

1. 2 - Methyl - 4 - phenyl - 3.5 - diacetyl - pyrrol - $C_{15}H_{15}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \cdot \text{NH} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_3$

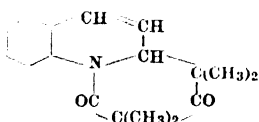
2 - Methyl - 1.4 - diphenyl - 3.5 - diacetyl - pyrrol $C_{21}H_{19}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. B. Aus 2-Methyl-1.4-diphenyl-pyrrol durch Kochen mit
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_3$
 Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (ALMSTRÖM, A. 409, 303). — Tafeln (aus
 Methanol). F: 85—86°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer
 in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Benzaldehyd und alkoh. Natronlauge 2-Methyl-
 1.4-diphenyl-3.5-dicinnamoyl-pyrrol.

2. 5.5 - Diäthyl - 1(CO).2 - benzoylen - Δ^2 - pyrrolon - (4)
 $C_{15}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.2-Diäthyl-5-[2-carb-
 oxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) durch Erhitzen auf 200° (PFAEHLER, B.
 46, 1710). — Nadeln (aus Ligroin). F: 71°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem
 Wasser, unlöslich in Ammoniak.

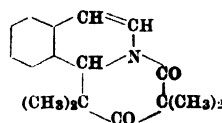


6. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{19}O_2N$.

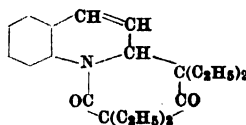
1. „Dimethylketen - Chinolin“ $C_{17}H_{19}O_2N$, s. neben-
 stehende Formel (S. 524). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in
 Petroläther, leicht in heißem Alkohol und den übrigen organischen
 Lösungsmitteln (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, A. 374, 18). —
 Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation zum größten Teil unter
 Bildung von Chinolin und einer bei 184—185° schmelzenden Ver-
 bindung; bei längerem Erhitzen auf 250° erhält man Chinolin und 1.1.3.3-Tetramethyl-
 cyclobutan-2.4. Wird durch Permanganat in alkal. Lösung oxydiert. Addiert Brom
 in Chloroform.



2. „*Dimethylketen - Isochinolin*“ $C_{17}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Dimethylketen und Isochinolin in äther. Lösung (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, A. 374, 22). — Blättchen oder Nadeln (aus Methanol). F: 105°. — Liefert mit verd. Salzsäure α -[2-Iso-buteryl-1.2-dihydro-isochinolyl-(1)]-isobuttersäure (S. 509).



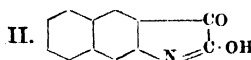
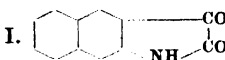
7. „*Diäthylketen-Chinolin*“ $C_{21}H_{27}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Diäthylketen und Chinolin in Äther (STAUDINGER, MAIER, A. 401, 299). — Krystalle (aus Petroläther). F: 76–77°.



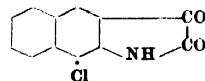
8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_7O_2N$.

1. *2.3-Dioxo-5.6-benzo-indolin* bzw. *2-Oxy-3-oxo-5.6-benzo-indolenin* $C_{12}H_7O_2N$, Formel I bzw. II, *5.6-Benzo-isatin*.



7-Chlor-5.6-benzo-isatin $C_{12}H_6ClO_2N$, s. nebenstehende Formel.



B. Aus 7-Chlor-5.6-benzo-isatin-[1-chlor-naphthyl-(2)-imid]-(2) (s. u.) beim Kochen mit Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 264265; C. 1913 II, 1181; *Frdl.* 11, 283). — Rote Nadeln (aus organischen Lösungsmitteln). F: 258–259°. — Liefert beim Behandeln mit Sulfurylchlorid 7.x-Dichlor-5.6-benzo-isatin, mit Brom in Nitrobenzol bei 160° 7-Chlor-x-brom-5.6-benzo-isatin.

7-Chlor-5.6-benzo-isatin-[1-chlor-naphthyl-(2)-imid]-(2), 7-Chlor-2-[1-chlor-naphthyl-(2)-imino]-5.6-benzo-indoxyl $C_{22}H_{13}ON_2Cl_2 = C_{10}H_6Cl_2 <\begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix}>C:N \cdot C_{10}H_6Cl$.

B. Aus Oxalsäure-nitril-(N.N'-bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-amidin) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 542) beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol auf 30–35° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 264265; C. 1913 II, 1181; *Frdl.* 11, 283). — Metallisch glänzende, dunkelbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 280° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit rotvioletter Farbe. — Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure 7-Chlor-5.6-benzo-isatin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

7.x-Dichlor-5.6-benzo-isatin $C_{12}H_5Cl_2O_2N = C_{10}H_4Cl_2 <\begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix}>CO$. B. Durch Chlorieren von 7-Chlor-5.6-benzo-isatin mit Sulfurylchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 264265; C. 1913 II, 1181; *Frdl.* 11, 283). — F: 258–259°. — Überführung in indigoide Küpenfarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 273536, 273537; C. 1914 I, 1793; *Frdl.* 11, 309, 310.

7-Brom-5.6-benzo-isatin $C_{12}H_6BrO_2N$, s. nebenstehende Formel.



B. Aus 7-Brom-2-[1-brom-naphthyl-(2)-imino]-5.6-benzo-indoxyl (s. u.) beim Kochen mit Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 264265; C. 1913 II, 1181; *Frdl.* 11, 283). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 266°. — Gibt bei der Einw. von Brom in Nitrobenzol 7.x-Dibrom-5.6-benzo-isatin.

7-Brom-5.6-benzo-isatin-[1-brom-naphthyl-(2)-imid]-(2), 7-Brom-2-[1-brom-naphthyl-(2)-imino]-5.6-benzo-indoxyl $C_{22}H_{11}ON_2Br_2 = C_{10}H_6Br_2 <\begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix}>C:N \cdot C_{10}H_6Br$.

B. Aus Oxalsäure-nitril-(N.N'-bis-[1-brom-naphthyl-(2)]-amidin) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 544) beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 264265; C. 1913 II, 1181; *Frdl.* 11, 283). — Dunkelviolette Nadelchen (aus Nitrobenzol). F: 254°. — Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure 7-Brom-5.6-benzo-isatin.

7-Chlor-x-brom-5.6-benzo-isatin $C_{12}H_5ClBrO_2N = C_{10}H_4ClBr <\begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix}>CO$. B. Durch Einw. von Brom auf 7-Chlor-5.6-benzo-isatin in Nitrobenzol bei 160° (BAYER & Co., D. R. P. 264265; C. 1913 II, 1181; *Frdl.* 11, 283). — F: 313°. — Überführung in indigoide Küpenfarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 273536; C. 1914 I, 1793; *Frdl.* 11, 309.

7.x-Dibrom-5.6-benzo-isatin $C_{12}H_4O_2NBr_2 = C_{10}H_4Br_2 <\begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix}>CO$. B. Aus 7-Brom-5.6-benzo-isatin beim Behandeln mit Brom in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 264265; C. 1913 II, 1181; *Frdl.* 11, 284). — F: 295°.

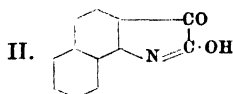
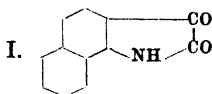
2. 2,3-Dioxo-6,7-benzo-indolin

bezw. 2-Oxy-3-oxo-6,7-benzo-

indolenin $C_{12}H_7O_2N$, Formel I bezw. II,6,7-Benzo-isatin („ α -Naphthisatin“)

(S. 524). B. Durch Kochen der Disulfiter-

bindung des [1-Nitro-naphthyl-(2)]-acetaldehyds mit verd. Schwefelsäure (MAYER, OPPENHEIMER, B. 51, 1245). Aus 6,7-Benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester durch Behandeln mit sehr verd. Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgendes Ansäuern (MARTINET, C. r. 166, 852; A. ch. [9] 11, 95). — Siedender Alkohol löst ca. 1% (MAR.). Sehr schwer löslich in Wasser (MAR.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure in Gegenwart und in Abwesenheit von Thiophen: MAR. — Gibt bei der Einw. von verd. Kalilauge [1-Amino-naphthyl-(2)]-glyoxylsäure (MAR., C. r. 166, 953; A. ch. [9] 11, 118).

6,7-Benzo-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{18}H_{13}ON_3 = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup C=N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH \\ \diagup CO \end{matrix}$

bezw. desmotrope Formen (S. 525). B. Bei Einw. von Phenylhydrazin auf 6,7-Benzo-isatin (MARTINET, C. r. 166, 852; A. ch. [9] 11, 96) oder auf 6,7-Benzo-dioxindol (M., C. r. 166, 890). — Schwer löslich in Eisessig und siedendem Alkohol, löslich in konz. Schwefelsäure mit braunschwarzer Farbe, die in Bronzegrün übergeht.

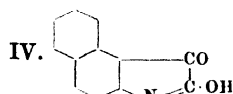
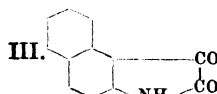
3. 2,3-Dioxo-4,5-benzo-indolin

bezw. 2-Oxy-3-oxo-4,5-benzo-

indolenin $C_{12}H_7O_2N$, Formel III bezw. IV,4,5-Benzo-isatin („ β -Naphthisatin“)

(S. 525). B. Aus 4,5-Benzo-dioxindol-

carbonsäure-(3)-äthylester beim Behandeln mit Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgendes Ansäuern (GUYOT, MARTINET, C. r. 156, 1627; M., A. ch. [9] 11, 97). — F: 253° (M.). Unlöslich in Wasser (M.). — Liefert bei der Einw. von überschüssiger Kalilauge das Kaliumsalz der [2-Amino-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 693) (M., A. ch. [9] 11, 122). Liefert beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge und Behandeln des erhaltenen Krystallbreis mit Bleidioxid auf dem Wasserbad 2-Amino-naphthoesäure-(1) (FRIEDLAENDER, LITTNER, B. 48, 332). Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht x-Brom-4,5-benzo-isatin (BAYER & Co., D. R. P. 241826; C. 1912 I, 181; Frdl. 10, 526). — Überführung in Küpenfarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 241827; C. 1912 I, 181; Frdl. 10, 527.

4,5-Benzo-isatin-[β -naphthylimid]-(2) $C_{22}H_{14}ON_2 = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown NH \end{matrix} > C:N \cdot C_{10}H_7$ bezw.

desmotrope Formen (S. 526). B. Aus Oxalsäure-nitril-[N,N'-di- β -naphthyl-amidin] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 539) beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Benzol unter Kühlung und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 269750; C. 1914 I, 591; Frdl. 11, 234). — Grünschwärze Nadeln (aus Benzol). F: ca. 230°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

1-Äthyl-4,5-benzo-isatin $C_{14}H_{11}O_2N = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown N(C_2H_5) \end{matrix} > CO$. B. Aus 1-Äthyl-

4,5-benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester beim Behandeln mit Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgendes Ansäuern (GUYOT, MARTINET, C. r. 156, 1627; M., A. ch. [9] 11, 104). — Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. — Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser (M.). — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ 1-Äthyl-4,5-benzo-dioxindol (M., A. ch. [9] 11, 81). Beim Behandeln mit verd. Kalilauge erhält man das Kaliumsalz der [2-Äthylamino-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 693) (M., A. ch. [9] 11, 126). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, die auf Zusatz von Thiophen in Grün übergeht (M., A. ch. [9] 11, 105).

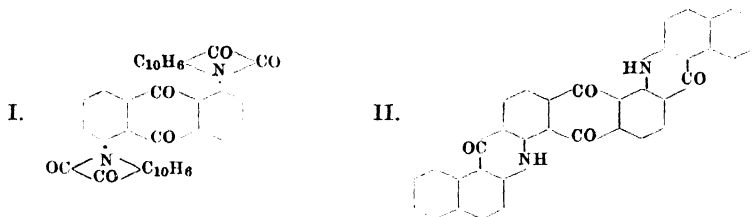
1-Äthyl-4,5-benzo-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{20}H_{17}ON_3 =$

$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ \diagdown N(C_2H_5) \end{matrix} > CO$. B. Aus 1-Äthyl-4,5-benzo-isatin und Phenylhydrazin in siedender essigsaurer Lösung (MARTINET, A. ch. [9] 11, 105). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Löslich in Alkohol und Äther. Löslich in Schwefelsäure mit schwarzbrauner Farbe, die auf Zusatz von Thiophen in Olivgrün übergeht.

1-[Anthrachinonyl-(1)]-4,5-benzo-isatin $C_{28}H_{18}O_4N = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown N \end{matrix} > CO$
 $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} > C_6H_4$

B. Aus 4,5-Benzo-isatin durch Erhitzen mit 1-Chlor-anthrachinon, Natriumacetat, Kupferacetat und Naphthalin auf 200° (BAYER & Co., D. R. P. 285771; C. 1915 II, 510; Frdl. 12, 257). — Braune Blättchen (aus Nitrobenzol). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

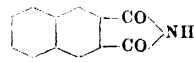
1.1'-[Anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4.5-benzo-isatin] $C_{20}H_{18}O_6N_2$, Formel I. B. Aus (nicht näher beschriebenen) 1.5-Bis- β -naphthylamino-anthrachinon durch Erhitzen mit Oxalylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol auf 140—150° (BAYER & Co., D. R. P. 282490; C. 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 255). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Nitro-



benzol). Löslich in organischen Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner, in Alkalien mit roter Farbe. Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 220° Anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N):6.5(N); 1''.2''(N)-dinaphthalin-diacridon (Formel II; Syst. No. 3632) (B. & Co., D. R. P. 286095; C. 1915 II, 568; *Frdl.* 12, 471).

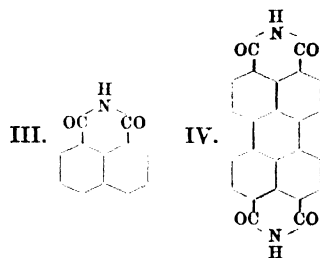
α -Brom-4.5-benzo-isatin $C_{12}H_6O_2NBr = C_{10}H_5Br \langle \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} \rangle CO$. B. Aus 4.5-Benzo-isatin und Brom in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 241826; C. 1912 I, 181; *Frdl.* 10, 526). — Überführung in Küpenfarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 241826; D. R. P. 237266; C. 1911 II, 499; *Frdl.* 10, 544.

4. 1.3-Dioxo-5.6-benzo-isoindolin. [Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-imid $C_{12}H_8O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Ammoniumsalz der Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) beim Erhitzen auf 270° (FREUND, FLEISCHER, A. 402, 69). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). Erweicht bei 250°, F: 275°.



[Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anil $C_{18}H_{11}O_2N = C_{10}H_6 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_5$. B. Aus Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3) beim Kochen mit Anilin (FREUND, FLEISCHER, A. 402, 69). — Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 277—278°.

5. [Naphthalin - dicarbonsäure - (1.8)] - imid, Naphthalsäureimid, Naphthalimid $C_{12}H_8O_2N$, Formel III (S. 527). B. Beim Erwärmen von Acenaphthenchinonmonoxim vom Zersetzungspunkt 207° mit starken Säuren, z. B. 70%iger Schwefelsäure (REISSERT, B. 44, 1750; KALLE & Co., D. R. P. 232714; C. 1911 I, 1094; *Frdl.* 10, 538). Aus N-Amino-naphthalimid beim Behandeln mit Natriumnitrit und Essigsäure oder mit Natriumhypobromit in alkal. Lösung (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, G. 41 II, 773). — Beim Erhitzen mit Hydrazinsulfat, Natriumacetat und wenig Essigsäure im Rohr auf 200—220° entsteht N-Amino-naphthalimid (O., M., G. 41 II, 769). Liefert bei der Alkalischmelze und Luftoxydation [Perylen-tetracarbonsäure-(3.4.9.10)]-diimid (Formel IV) (KARDOS, D. R. P. 276357; C. 1914 II, 447; *Frdl.* 12, 492; KALLE & Co., D. R. P. 394794, 406041; C. 1924 II, 1276; 1925 I, 1019; *Frdl.* 14, 482, 485).



N-Methyl-naphthalimid $C_{13}H_{10}O_2N = C_{12}H_9O_2N \cdot CH_3$ (S. 527). Verhalten bei der Alkalischmelze: KARDOS, D. R. P. 276956; C. 1914 II, 553; *Frdl.* 12, 493.

N-Amino-naphthalimid, N.N-Naphthalyl-hydrazin $C_{12}H_8O_2N_2 = C_{12}H_8O_2N \cdot NH_2$. B. Aus Naphthalsäure beim Kochen mit Hydrazin in Kalilauge (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, G. 41 II, 769). Aus Naphthalsäureanhydrid beim Kochen mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in Essigsäure (O., M., G. 41 II, 768). Aus Naphthalimid beim Erhitzen mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in Essigsäure im Rohr auf 200—220° (O., M., G. 41 II, 769). — Citronengelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 262°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Essigester, fast unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure oder von Natriumhypobromit in alkal. Lösung Naphthalimid. — $2C_{12}H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Unbeständige, orangefarbene Krystalle. — Pikrat $C_{12}H_8O_2N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 192°.

N-Äthylidenamino-naphthalimid $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_{12}H_6O_2N \cdot N : CH \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetaldehyd auf N-Amino-naphthalimid (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 793). — Nadeln (aus Acetaldehyd + Äther). F: 172°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Äther und Wasser. Wird sehr leicht hydrolysiert.

N-Benzalamino-naphthalimid $C_{19}H_{12}O_2N_2 = C_{12}H_6O_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Benzaldehyd mit N-Amino-naphthalimid in Gegenwart von Eisessig, verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 794). — Nadeln (aus Eisessig + Äther). F: 206—207°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N-Cinnamalamino-naphthalimid $C_{21}H_{14}O_2N_2 = C_{12}H_6O_2N \cdot N : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Zimtaldehyd mit N-Amino-naphthalimid in Gegenwart von Eisessig, verd. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 795). — Nadeln. F: 195—196°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

p-Chinon-mono-naphthalylhydrazon $C_{18}H_{10}O_3N_2 = C_{12}H_6O_2N \cdot N : C_6H_4 \cdot O$. *B.* Durch Kochen von N-Amino-naphthalimid mit überschüssigem p-Chinon in Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 807). — Gelbbraunes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkalilauge mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

N-Salicylalamino-naphthalimid $C_{19}H_{12}O_3N_2 = C_{12}H_6O_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Kondensation von Salicylaldehyd mit N-Amino-naphthalimid in Gegenwart von wenig Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 796). — Nadeln. F: 230—231°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Eisessig.

N-[4.α-Dioxy-benzylamino]-naphthalimid $C_{19}H_{14}O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Aufbewahren von N-Amino-naphthalimid mit 4-Oxy-benzaldehyd in Eisessig in der Kälte (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 796). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Geht beim Erhitzen auf 120° bis 130° in N-[4-Oxy-benzalamino]-naphthalimid über.

N-[4-Oxy-benzalamino]-naphthalimid $C_{19}H_{12}O_3N_2 = C_{12}H_6O_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus N-[4.α-Dioxy-benzylamino]-naphthalimid beim Erhitzen auf 120—130° (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 797). — Gelbliche Prismen. Sintert bei 270°, F: 283—284° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N-Anisalamino-naphthalimid $C_{20}H_{14}O_3N_2 = C_{12}H_6O_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Anisaldehyd auf N-Amino-naphthalimid in Gegenwart von Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 797). — F: 216—217°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Eisessig.

N-[2.4-Dioxy-benzalamino]-naphthalimid $C_{19}H_{12}O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Kondensation von Resorcydaldehyd mit N-Amino-naphthalimid in siedendem Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 799). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). Wird bei ca. 180° rot. F: 288—289° (Zers.).

N-[3.4.α-Trioxy-benzylamino]-naphthalimid $C_{19}H_{14}O_5N_2 = C_{12}H_6O_2N \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus N-Amino-naphthalimid und Protocatechualdehyd in kaltem Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 800). — Gelbliches Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigester, ziemlich schwer löslich in Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Eisessig N-[3.4-Dioxy-benzalamino]-naphthalimid.

N-[4.α-Dioxy-3-methoxy-benzylamino]-naphthalimid $C_{20}H_{16}O_5N_2 = C_{12}H_6O_2N \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Amino-naphthalimid und Vanillin in kaltem Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 802). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 220°, F: 226—227°. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 160° N-Vanillalamino-naphthalimid.

N-[3.4-Dioxy-benzalamino]-naphthalimid $C_{19}H_{12}O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus N-[3.4.α-Trioxy-benzylamino]-naphthalimid durch Kochen mit Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 801). — Gelbe Prismen. Löslich in Eisessig.

N-Vanillalamino-naphthalimid $C_{20}H_{14}O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-[4.α-Dioxy-3-methoxy-benzylamino]-naphthalimid auf 160° (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 803). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231—232°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol.

N-[3.4-Dimethoxy-benzalamino]-naphthalimid $C_{21}H_{16}O_4N_2 = C_{12}H_6O_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von N-Amino-naphthalimid mit Veratrumaldehyd in alkoh. Lösung (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 804). — Nadeln (aus Benzol). F: 229° bis 230°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, leicht löslich in heißem Benzol und heißem Eisessig.

N-Formamino-naphthalimid $C_{12}H_9O_2N_2 = C_{12}H_8O_2N \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von N-Amino-naphthalimid mit Formamid auf 140° (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 777). — Prismen (aus Essigsäure). *F.*: $245-246^\circ$. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Fluoreszenz. Löslich in Alkalien.

N-Acetamino-naphthalimid $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_{12}H_8O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N-Amino-naphthalimid mit Essigsäureanhydrid (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 778). — Nadeln (aus Essigsäure). *F.*: $260-261^\circ$. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure und in Alkalien.

N-Benzamino-naphthalimid $C_{19}H_{13}O_2N_2 = C_{12}H_8O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von N-Amino-naphthalimid mit Benzoesäureanhydrid in Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 778). — Nadeln (aus Essigsäure). *F.*: $290-291^\circ$. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig. Schwer löslich in Alkalien.

N-[β -Carboxy-propionylamino]-naphthalimid, Bernsteinsäure-mono-naphthalylhydrazid $C_{16}H_{13}O_4N_2 = C_{12}H_8O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von N-Amino-naphthalimid mit Bernsteinsäureanhydrid in Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 782). — Nadeln. *F.*: 213° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig. — Geht beim Erhitzen auf 180° in N.N-Succinyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin (s. u.) über.

N.N-Succinyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin $C_{16}H_{10}O_4N_2 = C_{12}H_8O_2N \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot CH_2 \\ \diagdown CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. *B.*

Aus N-[β -Carboxy-propionylamino]-naphthalimid beim Erhitzen auf 180° (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 783). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). *F.*: $272-273^\circ$. Löslich in heißem Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Maleinsäure-mono-naphthalylhydrazid $C_{16}H_{10}O_5N_2 = C_{12}H_8O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Amino-naphthalimid und Maleinsäureanhydrid in Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 784). — Krystalle. *F.*: 205° (Zers.). Fast unlöslich in Eisessig, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkaliläugen und Alkalicarbonat-Lösungen. Löslich in konz. Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid je nach den Reaktionsbedingungen das Mono-naphthalylhydrazon des Maleinsäureanhydrids (s. u.) oder N.N-Maleinyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin (?) (s. u.). — $AgC_{16}H_8O_5N_2$. Krystallpulver.

N.N-Maleinyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin (?) $C_{16}H_8O_4N_2 = C_{12}H_8O_2N \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot CH \\ \diagdown CO \cdot CH \end{smallmatrix}$

B. Entstand in einem Fall bei kurzem Erhitzen von Maleinsäure-mono-naphthalylhydrazid (s. o.) mit wenig Acetylchlorid (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 786). Bildet sich anscheinend auch aus dem Mono-naphthalylhydrazon des Maleinsäureanhydrids (s. u.) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (O., M.). — Nadeln. *F.*: 240° .

Citraconsäure-mono-naphthalylhydrazid $C_{17}H_{13}O_5N_2 = C_{12}H_8O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $C_{12}H_8O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit N-Amino-naphthalimid in Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 788). — Prismen. Schwer löslich in Eisessig. — Liefert beim Erhitzen auf 140° N.N-Citraconyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin.

N.N-Citraconyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin $C_{17}H_{10}O_4N_2 = C_{12}H_8O_2N \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot C \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot CH \end{smallmatrix}$

B. Durch Erhitzen von Citraconsäure-mono-naphthalylhydrazid auf 140° (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 789). — Schuppen (aus verd. Alkohol). *F.*: $254-255^\circ$. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

N.N-Phthalyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin $C_{20}H_{10}O_4N_2 = C_{12}H_8O_2N \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und N-Amino-naphthalimid in Eisessig oder Chloroform (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 790). — Blättchen (aus Eisessig). *F.*: ca. 320° . Leicht löslich in Alkalien und konz. Schwefelsäure.

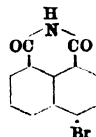
N.N;N'.N'-Di-naphthalyl-hydrazin $C_{24}H_{14}O_4N_2 = C_{12}H_8O_2N \cdot NC_{12}H_8O_2$. *B.* Durch Erhitzen von N-Amino-naphthalimid mit Naphthalsäureanhydrid auf $240-260^\circ$ (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 792). — Krystallpulver. *F.*: ca. 330° . Löslich in Alkalien.

Mono-naphthalylhydrazon des Maleinsäureanhydrids $C_{16}H_8O_4N_2 =$

$C_{12}H_8O_2N \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup CH : CH \\ \diagdown O \cdot CO \end{smallmatrix}$. *B.* Aus Maleinsäure-mono-naphthalylhydrazid beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 786). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: $118-120^\circ$. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in N.N-Maleinyl-N'.N'-naphthalyl-hydrazin (?) (s. o.) über.

N-Piperonylidenamino-naphthalimid $C_{20}H_{12}O_4N_2 =$

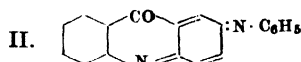
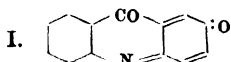
$C_{12}H_8O_2N:N:CH \cdot C_6H_5 \langle \underset{O}{\text{O}} \rangle CH_2$. *B.* Durch Kondensation von Piperonal mit N-Aminonaphthalimid in Gegenwart von Eisessig (OSTROGOVICH, MIHAILESCU, *G.* 41 II, 805). — Nadeln (aus Eisessig + Äther). *F.*: 256—257°. Leicht löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.



[4-Brom-naphthalsäure]-imid $C_{12}H_7O_2NBr$, s. nebenstehende Formel (*S.* 529). Hellgelbe Nadeln. *F.*: 294° (DZIEWOŃSKI, PASCHALSKI, *B.* 47, 2684).

9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$.

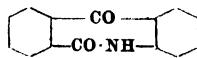
1. Verbindung $C_{13}H_7O_2N$, Formel I.



„Dehydro-2-phenylamino-acridon“ $C_{13}H_{11}ON_2$, Formel II. *B.* Durch Oxydation von 2-Anilino-acridon mit Bleidioxid in Gegenwart von Calciumchlorid in warmem Äther (KALB, *B.* 43, 2214). — Krystalle (aus Äther). Schmilzt teilweise bei 145°, zersetzt sich bei 280°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton. — Wird durch Alkohol und Eisessig zersetzt. Liefert bei der Reduktion 2-Anilino-acridon.

2. Lactam der 2-[2-Amino-benzoyl]-benzoesäure

$C_{16}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2-[2-Amino-benzoyl]-benzoesäure mit Nitrobenzol auf ca. 200° (AGFA, D. R. P. 258343; *C.* 1913 I, 1481; *Frdl.* 11, 565). — Krystalle. *F.*: 245°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol.

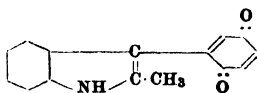
**3. Dioxo-Verbindungen** $C_{15}H_{11}O_2N$.

1. Diphenylmalonsäureimid $C_{15}H_{11}O_2N = (C_6H_5)_2C \langle \underset{CO}{CO} \rangle NH$.

Diphenylmalonsäureanil $C_{21}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2C \langle \underset{CO}{CO} \rangle N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylketen mit Phenylisocyanat im Rohr auf 220° (STAUDINGER, GÖRING, SCHÖLLER, *B.* 47, 46). — Krystalle (aus Methanol). *F.*: 125—126°. In kleinen Mengen unverändert destillierbar. — Wird bei längerem Erhitzen auf 300—330° unter Bildung von Phenylisocyanat zersetzt. Liefert beim Erhitzen mit Anilin auf 200° Diphenylmalonsäure-dianilid.

2. 2-Methyl-3-chinonyl-indol, [2-Methyl-indo-

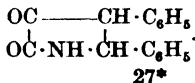
lyl-(3)]-chinon $C_{15}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Benzochinon mit 2-Methyl-indol in Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* 44, 3610). — Bronzeglänzende Nadeln (aus Essigester). *F.*: ca. 185°. Löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Wird beim Kochen mit Kalilauge gespalten. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub, Natriumacetat und Acetanhydrid 2-Methyl-3-[2.5-diacetoxy-phenyl]-indol. Gibt mit Anilin in siedendem Alkohol 5-Anilino-2-[2-methyl-indolyl-(3)]-chinon.

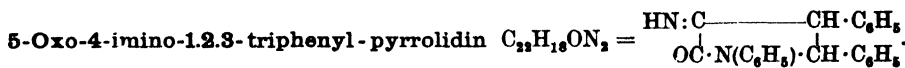


1,2-Dimethyl-3-chinonyl-indol $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4 \langle \underset{N(CH_3)_2}{C(C_6H_5)_2} \rangle C \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Benzochinon mit 1,2-Dimethyl-indol in Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* 44, 3612). — Violett-schwarze Nadeln (aus Essigester). *F.*: ca. 160°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

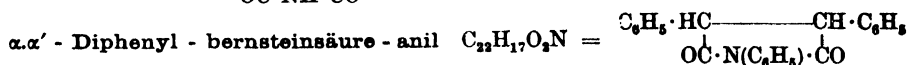
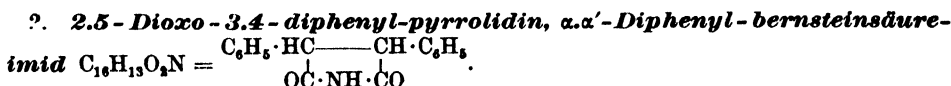
4. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{13}O_2N$.

1. 4,5-Dioxo-2,3-diphenyl-pyrrolidin $C_{16}H_{13}O_2N =$

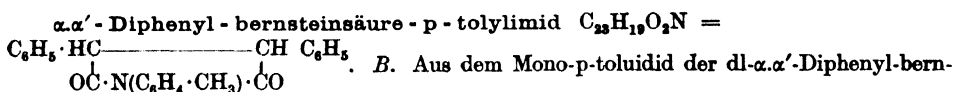




B. Aus 4.5-Dioxo-1.2.3-triphenyl-pyrrolidin (*Hptw. Bd. XXI, S. 534*) durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 170—180° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 290531; C. 1916 I, 535; *Frdl.* 12, 796). — Krystalle (aus Alkohol). F: 169—171°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Äther, Benzol und Alkohol.



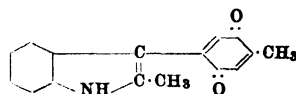
(S. 535). B. Aus dl- α,α' -Diphenyl-bernsteinsäure-monoanilid beim Erhitzen auf 230° oder beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (WREN, WILLIAMS, *Soc.* 113, 837). — Nadeln (aus Benzol). F: 229—230°.



B. Aus dem Mono-p-toluidid der dl- α,α' -Diphenyl-bernsteinsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (WREN, WILLIAMS, *Soc.* 113, 839). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Äther. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge ein Gemisch von dl- und meso- α,α' -Diphenyl-bernsteinsäure-mono-p-toluidid (*Ergw. Bd. XI/XII, S. 424*).

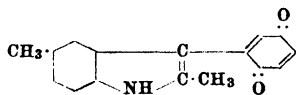
3. 2-Methyl-3-[5-methyl-benzochinon-(1.4)-yl-(2)]-indol, 5-[2-Methyl-indolyl-(3)]-toluchinon $C_{16}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B.

Durch Kochen von Toluchinon mit 2-Methyl-indol in Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, B. 44, 3612). — Rotviolette Nadeln (aus Essigester). F: ca. 195° (Zers.). Leicht löslich in der Hitze in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in heißem Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.



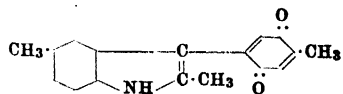
4. 2.5-Dimethyl-3-chinonyl-indol, [2.5-Dimethyl-indolyl-(3)]-chinon $C_{16}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B.

Durch Kochen von Chinon mit 2.5-Dimethyl-indol in Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, B. 44, 3614). — Violett-schwarze, bronzeglänzende Nadeln (aus Essigester). F: ca. 201° (Zers.). Sehr schwer löslich in Ligroin und Petroläther, löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.



5. 2.5-Dimethyl-3-[5-methyl-benzochinon-(1.4)-yl-(2)]-indol, 5-[2.5-Dimethyl-indolyl-(3)]-toluchinon $C_{17}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B.

Durch Kochen von Toluchinon mit 2.5-Dimethyl-indol in Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, B. 44, 3614). — Rotviolette Nadeln (aus Essigester). Zersetzt sich beim Erhitzen.



6. [p-Cymol-(2)]-[indol-(2)]-indolignon $C_{18}H_{17}O_2N =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} > \text{C} : \text{C} \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} : \text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \end{array} > \text{CO}$. B. Aus Indoxyl beim Behandeln mit Thymol, Eisenchlorid und Salzsäure in Eisessig (JOLLES, M. 36, 461; J. pr. [2] 92, 203; vgl. J., H. 87, 310; 95, 31). — Rote Prismen (aus Nitrobenzol). Krystallographische Beschreibung: v. LANG, M. 36, 462. F: 218—220° (Zers.). Löslich in organischen Lösungsmitteln mit brauner bis roter Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure in Violett übergeht. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — $C_{18}H_{17}O_2N + \text{HCl}$. Braunschwarze Nadeln. Gibt beim Befeuchten mit Wasser die Salzsäure ab. Löslich in Alkohol und Chloroform mit tiefvioletter Farbe.

10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$.1. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{11}O_2N$.

1. **4.5-Dioxo-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin** $C_{16}H_{11}O_2N =$ $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (S. 536).

Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, Soc. 97, 2536, 2539. — Liefert beim Behandeln mit Phenol in Gegenwart von Schwefelsäure 5-Oxo-2.3-diphenyl-4.4-bis-[4-oxo-phenyl]- Δ^2 -pyrrolin (RUHEMANN, Soc. 97, 465). Bei Einw. von Phenylmercaptan in Alkohol entsteht 4-Oxy-4-phenylmercapto-5-oxo-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin(?) (s. u.) (R., Soc. 97, 464). Bei der Kondensation mit o-Phenylendiamin in Essigsäure auf dem Wasserbad erhält man die Verbindung $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{N} : \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (Syst. No. 3819) (R., Soc. 97, 1443). Mit Piperidin in Äther bildet sich 4-Oxy-5-oxo-4-piperidino-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin(?) (s. u.) (R., Soc. 97, 465).

4-Oxy-5-oxo-4-piperidino-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin(P) $C_{21}H_{22}O_2N_2 =$ $(C_6H_5)_{10}(\text{HO})\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (?). B. Aus 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin und Piperidin in Äther (RUHEMANN, Soc. 97, 465). — Bräunliche Prismen. F: 180–181° (Zers.). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Mineralsäuren unter Bildung von 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin.

4-Oxy-5-oxo-4-benzamino-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin $C_{23}H_{18}O_2N_2 =$ $(C_6H_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH})(\text{HO})\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (S. 536). Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin und Benzamid (RUHEMANN, Soc. 97, 464). Beim Kochen mit überschüssiger konz. Kalilauge erhält man Desoxybenzoin, Oxalsäure und Benzoesäure.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin $C_{22}H_{17}ON_3 =$ $C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (S. 536). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, Soc. 97, 2539.

4-Oxy-4-phenylmercapto-5-oxo-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin(P) $C_{23}H_{17}O_2NS =$ $(C_6H_5 \cdot S)(\text{HO})\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (?). B. Aus 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin und Phenylmercaptan in Alkohol (RUHEMANN, Soc. 97, 463). — Rötliche Tafeln. F: 174–175°. — Zersetzt sich beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin.

2. **2.5-Dioxo-3.4-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin, Stilben- α, α' -dicarbonsäureimid, Diphenylmaleinsäure-imid** $C_{16}H_{11}O_2N =$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ (S. 536). B. Zur Bildung aus α, α' -Dicyan-stilben durch Behandlung mit alkoh. Kalilauge vgl. LEY, W. FISCHER, B. 46, 332. — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: L., F., B. 46, 330. Fluoresciert in Alkohol grün, in Äther blau, in Benzol blauviolett. — $\text{Cu}(C_{16}H_{11}O_2N)_2$. Olivgrüne Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in heißem Alkohol. Geht bei Einw. von Ammoniak in ein blaues Salz über, das an der Luft wieder grün wird.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{13}O_2N$.

1. **4.5-Dioxo-3-phenyl-2-o-tolyl- Δ^2 -pyrrolin** $C_{17}H_{13}O_2N =$ $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ (S. 538). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, Soc. 97, 2536.

2. **4.5-Dioxo-3-phenyl-2-m-tolyl- Δ^2 -pyrrolin** $C_{17}H_{13}O_2N =$ $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ (S. 538). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, Soc. 97, 2536.

3. **4.5-Dioxo-3-phenyl-2-p-tolyl- Δ^2 -pyrrolin** $C_{17}H_{13}O_2N =$ $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ (S. 538). Absorptionsspektrum in Alkohol: Purvis, Soc. 97, 2536, 2539.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-2-p-tolyl- Δ^2 -pyrrolin $C_{23}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (S. 538). Absorptionsspektrum in Alkohol: P., Soc. 97, 2539.

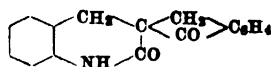
4. 3-Phenyl-4-benzoyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \text{---} C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot CH$

1.3-Diphenyl-4-benzoyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) bzw. 5-Oxy-1.3-diphenyl-4-benzoyl-pyrrol $C_{23}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \text{---} C \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH$ bzw. $HO \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot CH$ B.

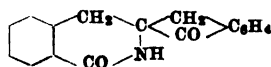
Beim Kochen von Phenacylanilin mit Benzoylessigsäure-methylester oder -äthylester (ALMSTRÖM, A. 411, 363). — Hellgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 167—168°. Leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—150° 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5). — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine dunkelgrüne Färbung.

Monoxim $C_{23}H_{19}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot HC \text{---} C \cdot C_6H_5$ B. Aus 1.3-Diphenyl-4-benzoyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Essigsäure (A., A. 411, 364). — Gelbliche Tafeln (aus Eisessig). F: 215° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Eisessig.

5. [Hydrindon-(1)]-[3'.4'-dihydro-carbostyryl]-spiran-(2.3') $C_{17}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. X, S. 374.



6. [Hydrindon-(1)]-[3'.4'-dihydro-isocarbostyryl]-spiran-(2.3') $C_{17}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 435.



3. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{15}O_2N$.

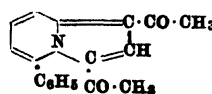
1. 4-p-Tolyl-3-benzoyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) $C_{18}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \text{---} CH \cdot CO \cdot C_6H_5$
 $HC \cdot NH \cdot CO$

1-Phenyl-4-p-tolyl-3-benzoyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) bzw. 2-Oxy-1-phenyl-4-p-tolyl-3-benzoyl-pyrrol $C_{24}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \text{---} CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bzw.
 $HC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot C_6H_5$ B. Aus ω -Anilino-4-methyl-acetophenon beim Kochen mit Benzoylessigsäure-äthylester (ALMSTRÖM, A. 411, 365). — Grünlichgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 187—188,5°. Leicht löslich in heißem Eisessig und in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1-Phenyl-3-p-tolyl- Δ^4 -pyrrolon-(5). — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine dunkelgrüne Färbung.

Monoxim $C_{24}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \text{---} CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ B. Aus 1-Phenyl-4-p-tolyl-3-benzoyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Essigsäure (A., A. 411, 366). — Gelbliche Schuppen (aus Eisessig). F: 224° (Zers.).

2. 7-Phenyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin, 7-Phenyl-1.3-diacetyl-indolizin („Phenylpicolid“) $C_{18}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, STEPANOW, B. 62 [1929], 1070. — B. Aus 2-Methyl-6-phenyl-pyridin beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 220° (SCHOLTZ, Ar. 251, 679). — Graugelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 232—233° (SCH.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Pyridin und Eisessig (SCH.). — Liefert beim Kochen mit 25%iger Salzsäure 7-Phenyl-pyrrocolin (SCH.).



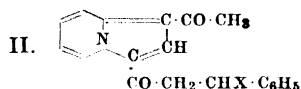
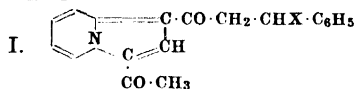
Monophenylhydrazon $C_{22}H_{21}ON_3 = NC_6H_4(C_6H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus 7-Phenyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin und Phenylhydrazin in Eisessig (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 679). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 182°.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{17}O_2N$.

1. **4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]- Δ^1 -pyrrolin** $C_{19}H_{17}O_2N =$
 $OC \text{---} C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ (S. 539). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **97**, 2536.

2. **1 (oder 3) - Acetyl - 3 (oder 1) - [β -phenyl-propionyl] - pyrrocolin, 1 (oder 3) - Acetyl - 3 (oder 1) - [β -phenyl-propionyl] - indolizin** $C_{19}H_{17}O_2N$, Formel I oder II (X = H).

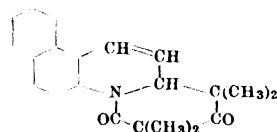
1 (oder 3) - Acetyl - 3 (oder 1) - [β -chlor- β -phenyl-propionyl] - pyrrocolin, 1 (oder 3) - Acetyl - 3 (oder 1) - [β -chlor- β -phenyl-propionyl] - indolizin („Benzalpicolid-hydrochlorid“) $C_{19}H_{16}O_2NCl$, Formel I oder II (X = Cl). B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff



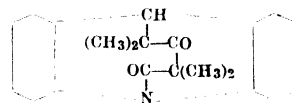
in eine Lösung von Picolid (S. 409) und Benzaldehyd in Eisessig (SCHOLTZ, *B.* **45**, 1721). — Rote Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 125°. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 1 (oder 3) - Acetyl-3 (oder 1) - cinnamyl-pyrrocolin (S. 425).

5. Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{21}O_2N$.

1. **2.4 - Dioxo - 1.1.3.3 - tetramethyl - 1.2.3.4.11.12 - hexahydro - 12 - aza - 7.8 - benzo - phenanthren**, „**Dimethylketen-5.6-Benzo-chinolin**“ („Dimethylketen- β -Naphthochinolin“) $C_{21}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Dimethylketen und 5.6-Benzo-chinolin (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 22). — Krystalle (aus Methanol). F: 163°. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad α -[1-Isobutyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoly-(2)]-isobuttersäure.



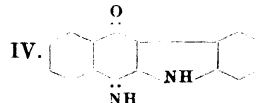
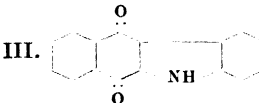
2. „**Dimethylketen - Acridin**“ $C_{21}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 539). Sehr schwer löslich in Wasser, Petroläther und Ligroin, schwer in Äther, leicht in heißem Alkohol und den meisten anderen Lösungsmitteln (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* **374**, 24).



11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

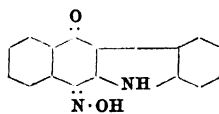
1. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_9O_2N$.

1. **1.4 - Dioxo - 1.4 - dihydro-2.3 - benzo-carbazol, 2.3 - Benzo-carbazol-chinon - (1.4), 2.3 - Phthalyl - indol** $C_{16}H_9O_2N$, Formel III (S. 540). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Acetanhydrid in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat 1.4-Diacetoxy-2.3-benzo-carbazol (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3721).

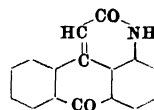


2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4)-imid-(1) $C_{16}H_9ON_2$, Formel IV. B. Eine additionelle Verbindung mit 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4) (s. u.) erhält man bei der Einw. von Luft auf das in Alkohol gelöste Zinnchlorid-Doppelsalz des 1-Amino-4-oxo-2.3-benzo-carbazols (K., OU., R., *B.* **46**, 3720). — Verbindung mit 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4) $C_{16}H_9ON_2 + C_{16}H_9O_2N$. Braune Nadeln. Schmilzt uncharf gegen 290°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und schwer löslich in Benzol mit gelber Farbe. Die alkoh. Lösung wird bei Einw. von Salzsäure rot; die Farbe verschwindet beim Aufbewahren oder Erwärmen unter Bildung von 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4).

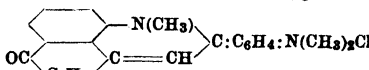
2.3-Benzo-carbazolchinoxin-(1.4)-oxim-(1) $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Benzo-carbazolchinoxin-(1.4) beim Erwärmen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natronlauge auf dem Wasserbad (K., Ov., R., *B.* 46, 3719). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 260°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure bildet sich 2.3-Benzo-carbazolchinoxin-(1.4). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln.



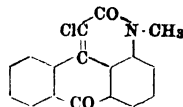
2. 4.5(CO)-Benzoylen-chinolon-(2), Lactam der [4-Amino-anthron - (9) - ylidene - (10)] - essigsäure, „Anthrapyridon“ $C_{16}H_8O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-4.5(CO)-benzoylen-chinolin (S. 467).



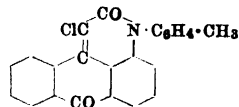
N-Methyl-anthrapyridon $C_{17}H_{11}O_2N$ = $C_{16}H_8O_2N \cdot CH_3$ (S. 540). Liefert beim Behandeln mit Chlor in Eisessig bei 80–100° 1'-Methyl-3'-chlor-anthrapyridon (s. u.) (Bayer & Co., D.R.P. 264010; *C.* 1913 II, 1180; *Frdl.* 11, 580). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf 80–100° entsteht die Verbindung obenstehender Formel (S. 429) (B. & Co., D.R.P. 269894; *C.* 1914 I, 721; *Frdl.* 11, 269).



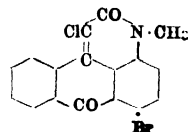
1'-Methyl-3'-chlor-anthrapyridon $C_{17}H_{10}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von N-Methyl-anthrapyridon in Eisessig bei 80–100° (B. & Co., D.R.P. 264010; *C.* 1913 II, 1180; *Frdl.* 11, 580). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 256° bis 257°; löslich in organischen Lösungsmitteln und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (B. & Co., D.R.P. 264010). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 1'-Methyl-3'-oxy-anthrapyridon (S. 439) (B. & Co., D.R.P. 268793; *C.* 1914 I, 317; *Frdl.* 11, 581). Beim Erhitzen mit alkoh. Alkalisulfid-Lösung entsteht ein blaurotes Produkt (B. & Co., D.R.P. 290984; *C.* 1916 I, 778; *Frdl.* 12, 505). — Verbindung mit Pyridin $C_{17}H_{10}O_2NCl + C_5H_5N$. Gelbe Krystalle. Löst sich in Wasser mit grünlichgelber Farbe (B. & Co., D.R.P. 290984). Wird durch konz. Schwefelsäure zersetzt. Färbt tannierte Baumwolle gelb.



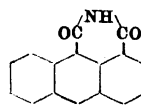
1'-p-Tolyl-3'-chlor-anthrapyridon $C_{23}H_{14}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-p-Tolyl-anthrapyridon beim Behandeln mit Chlor in Eisessig bei 100° (B. & Co., D.R.P. 264010; *C.* 1913 II, 1180; *Frdl.* 11, 580). — Krystalle (aus Nitrobenzol). — Löst sich in Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.



1'-Methyl-3'-chlor-4-brom-anthrapyridon $C_{17}H_8O_2NClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Chlor auf 1'-Methyl-4-brom-anthrapyridon in Eisessig bei 80–100° (B. & Co., D.R.P. 264010; *C.* 1913 II, 1180; *Frdl.* 11, 580). — Nadeln (aus Eisessig oder Nitrobenzol). F: 287–288°.



3. Anthracen-dicarbon säure-(1.9)-imid $C_{16}H_8O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthracen-dicarbon säure-(1.9)-anhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 274) beim Kochen mit Ammoniak (Kardos, *B.* 46, 2088; Liebermann, K., *B.* 47, 1210; K., D.R.P. 282711; *C.* 1915 I, 719; *Frdl.* 12, 487). Aus Anthracen-dicarbon säure-(1.9)-monoamid (Ergw. Bd. IX, S. 417) beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit starken Mineralsäuren (K., *B.* 46, 2088; D.R.P. 282711). Aus Aceanthrenchinon-monoxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 437) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder, neben anderen Produkten, beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Eisessig-Chlorwasserstoff im Rohr auf 100° (K., *B.* 46, 2087, 2089; D.R.P. 282711). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 293–294° (K., *B.* 46, 2087, 2089; D.R.P. 282711). Sehr schwer löslich in Wasser (K., D.R.P. 282711). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe und schwacher Fluorescenz (K., *B.* 46, 2087; D.R.P. 282711). Mit alkalischen Reduktionsmitteln entstehen gelbe Lösungen, aus denen Baumwolle gelb angefärbt wird (K., *B.* 46, 2087; D.R.P. 282711). Beim Erhitzen mit Alkalihydroxyd und etwas Wasser auf 200–230° und Einleiten von Luft in die teilweise neutralisierte wäBr. Lösung der Schmelze erhält man Aceanthrengrün (S. 425) (K., *B.* 46, 2089; D.R.P. 275220; *C.* 1914 II, 99; *Frdl.* 12, 489).



Aceanthrengrün $C_{32}H_{12}O_4N_2$. *B.* Aus Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-imid beim Erhitzen mit Alkalihydroxyd und etwas Wasser auf 200—230° und Einleiten von Luft in die teilweise neutralisierte wäbr. Lösung der Schmelze (K., *B.* 46, 2089; D.R.P. 275220; *C.* 1914 II, 99; *Frdl.* 12, 489). — Grüne Flocken. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (K., *B.* 46, 2089; D.R.P. 275220). — Gibt bei Behandlung mit $Na_2S_2O_4$ eine kirschrote Küpe, aus der Baumwolle rotviolett gefärbt wird; an der Luft geht die Farbe in Grün über (K., *B.* 46, 2089; D.R.P. 275220). Methylierung: K., D.R.P. 286096; *C.* 1915 II, 568; *Frdl.* 12, 491.

Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-methylimid $C_{17}H_{11}O_2N = C_6H_5O_2N \cdot CH_3$. *B.* Aus Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-anhydrid beim Erhitzen mit wäbr. Methylamin-Lösung auf 150° (K., D.R.P. 278660; *C.* 1914 II, 1176; *Frdl.* 12, 490). — Gelbe Nadeln. F: 230—231°; ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Wasser (K., D.R.P. 278660). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe (K., D.R.P. 278660). Überführung in methyliertes Aceanthrengrün: K., D.R.P. 278660; vgl. K., D.R.P. 286096; *C.* 1915 II, 568; *Frdl.* 12, 491.

Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-anil $C_{22}H_{13}O_2N = C_{12}H_5O_2N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-anhydrid beim Kochen mit Anilin (K., D.R.P. 278660; *C.* 1914 II, 1176; *Frdl.* 12, 490). — Gelbe Nadeln. F: 267—268°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Eisessig. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

N-Oxy-[anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-imid] $C_{16}H_9O_3N = HO \cdot NC_{15}H_8O_2$. *B.* Aus Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-anhydrid beim Kochen mit Hydroxylamin in Wasser (K., D.R.P. 278660; *C.* 1914 II, 1176; *Frdl.* 12, 490). — Bräunlichgelbe Nadeln. F: 260—262°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Eisessig. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

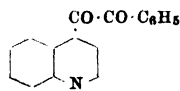
[2(oder 3 oder 6 oder 7)-Chlor-anthracen-dicarbonsäure-(1.9)]-imid $C_{16}H_8O_2NCl = HNC_{15}H_7O_2Cl$. *B.* Aus einem (nicht näher beschriebenen) Monoxim des 2(oder 3 oder 6 oder 7)-Chlor-1.9-oxalyl-anthracens beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70—80° (K., D.R.P. 282711; *C.* 1915 I, 719; *Frdl.* 12, 488). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 340°. — Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

[4.5-Dichlor-anthracen-dicarbonsäure-(1.9)]-imid $C_{16}H_6O_2NCl_2 = HNC_{15}H_4O_2Cl_2$. *B.* Aus einem (nicht näher beschriebenen) Monoxim des 4.5-Dichlor-1.9-oxalyl-anthracens beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70—80° (K., D.R.P. 282711; *C.* 1915 I, 719; *Frdl.* 12, 488). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 310°. — Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit gelbgrüner Fluorescenz. Die Lösung in Schwefelsäure ist bordeauxrot.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{11}O_2N$.

1. **Phenyl-[chinolyl-(4)]-diketon** $C_{17}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Monoxim, [α-Oximino-benzyl]-[chinolyl-(4)]-keton $C_{17}H_{11}O_2N = NC_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzyl-[chinolyl-(4)]-keton beim Behandeln mit Äthylnitrit und Natriumäthylat in Alkohol bei 0° (RABE, *B.* 45, 2164). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 216° (Zers.).

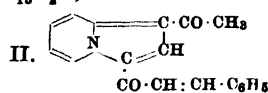
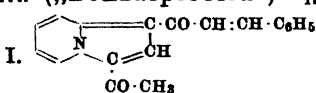


2. **[Inden-(2)]-[indol-(2)]-indigo** $C_{17}H_{11}O_2N = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C : C < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C_6H_4$.

B. Aus Hydrindon-(1) beim Kochen mit Isatinchlorid in Benzol (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* 31, 60; KALLE & Co., D.R.P. 227862; *C.* 1910 II, 1641; *Frdl.* 10, 547). — Rote Nadeln (aus Xylol). Zersetzt sich beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Xylol mit braun-roter, in Chloroform und Eisessig mit blautichig roter Farbe, sehr schwer löslich in Alkohol, kaum löslich in Äther (F., F.). Absorptionsspektrum: F., *M.* 31, 59. — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe, die auf Wasserzusatz in Blau umschlägt; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure tritt eine violette Färbung auf (F., F.). Mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung entsteht eine gelbe Küpe, aus der sich Baumwolle bläulichrot färben läßt (F., F.).

3. 1(oder 3)-Acetyl-3(oder 1)-cinnamoyl-pyrrocolin, 1(oder 3)-Acetyl-3(oder 1)-cinnamoyl-indolizin („Benzalpicolid“) $C_{19}H_{15}O_2N$, Formel I oder II.

B. Aus 1(oder 3)-Acetyl-3(oder 1)-[β-chlor-β-phenyl-propionyl]-pyrrocolin (S. 423) beim Kochen mit Alkohol (SCHOLTZ, *B.* 45, 1721).



— Grünlichgelbe Krystalle. F: 157°. Leicht löslich in Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe.

1 (oder 3) - Acetyl-3 (oder 1) - [4-nitro-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1 (oder 3) - Acetyl-3 (oder 1) - [4-nitro-cinnamoyl]-indolizin („p-Nitro-benzalpicolid“) $C_{19}H_{14}O_4N_2 = NC_6H_4(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Neben 1.3-Bis-[4-nitro-cinnamoyl]-pyrrocolin beim Behandeln von Picolid (S. 409) mit 4-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas Natronlauge (SCHOLTZ, FRAUDE, B. 46, 1076). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 242°. Leicht löslich in kaltem Pyridin.

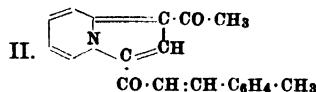
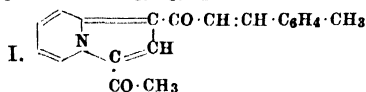
4. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{17}O_2N$.

1. 2-Methyl-4-phenyl-5-acetyl-3-benzoyl-pyrrol $C_{20}H_{17}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot C_6H_5$



2-Methyl-1.4-diphenyl-5-acetyl-3-benzoyl-pyrrol $C_{26}H_{21}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 2-Methyl-1.4-diphenyl-3-benzoyl-pyrrol beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (ALMSTBÖM, A. 409, 302). — Tafeln (aus Alkohol). F: 133—134°. Sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig, leicht in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Benzaldehyd bei Gegenwart von alkoh. Natronlauge 2-Methyl-1.4-diphenyl-3-benzoyl-5-cinnamoyl-pyrrol.

2. 1 (oder 3) - Acetyl-3 (oder 1) - [4-methyl-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1 (oder 3) - Acetyl-3 (oder 1) - [4-methyl-cinnamoyl]-indolizin („p-Methyl-benzalpicolid“) $C_{26}H_{21}O_2N$, Formel I oder II. B. Neben 1.3-Bis-[4-methyl-cinnamoyl]-



pyrrocolin aus Picolid (S. 409) und p-Toluylaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, B. 45, 741). — Gelber Niederschlag. F: 152°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

5. 2.4.6-Trimethyl-3.5-dibenzoyl-1.4-dihydro-pyridin, 3.5-Dibenzoyl-1.4-dihydro-kollidin $C_{22}H_{21}O_2N =$ $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5$ $CH_3 \cdot \overset{\overset{||}{C}}{\underset{\underset{||}{C}}{C}} \text{---} NH \text{---} \overset{\overset{||}{C}}{\underset{\underset{||}{C}}{C}} \cdot CH_3$

2.6-Dimethyl-4-chlormethyl-3.5-dibenzoyl-1.4-dihydro-pyridin $C_{22}H_{20}O_2NCl =$
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH(CH_2Cl) \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5$
 $CH_3 \cdot \overset{\overset{||}{C}}{\underset{\underset{||}{C}}{C}} \text{---} NH \text{---} \overset{\overset{||}{C}}{\underset{\underset{||}{C}}{C}} \cdot CH_3$. B. Aus Benzoylacetone-imid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 367) beim Behandeln mit α,β -Dichlor-diäthyläther (BENARY, B. 51, 577). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Äther, Benzol, Petroläther und Wasser.

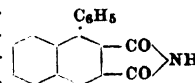
2.6-Dimethyl-4-chlormethyl-3-benzoyl-5-[4-nitro-benzoyl]-1.4-dihydro-pyridin $C_{23}H_{19}O_4N_2Cl =$
 $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C \cdot CH(CH_2Cl) \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5$
 $CH_3 \cdot \overset{\overset{||}{C}}{\underset{\underset{||}{C}}{C}} \text{---} NH \text{---} \overset{\overset{||}{C}}{\underset{\underset{||}{C}}{C}} \cdot CH_3$. B. Aus 2.6-Dimethyl-4-chlor-

methyl-3.5-dibenzoyl-1.4-dihydro-pyridin beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad (B., B. 51, 577). — Blättchen (aus Alkohol). F: 168—169°. Löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Benzol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser.

12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{11}O_2N$.

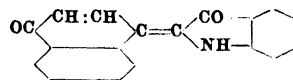
1. 1.3-Dioxo-4-phenyl-5.6-benzo-isoindolin, [1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-imid $C_{18}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 542). B. Aus [1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-anhydrid bei Einw. von Ammoniak bei 240—250° (SCHAARSCHMIDT,



KORTEN, B. 51, 1081). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 249°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 75° Allochrysoketon-carbonsäure (Ergw. Bd. X, S. 381) und deren Amid; beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130° erhält man Allochrysoketon-carbonsäure und Benzanthron-carbonsäure-(Bz 2)-amid (Ergw. Bd. X, S. 382).

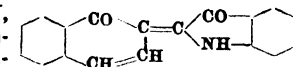
2. [Naphthalin-(1)]-[indol-(2)]-indolignon

$C_{18}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 544). B. Neben [Naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo beim Behandeln von Indoxyl und α -Naphthol mit Ferrichlorid und Salzsäure in essigsaurer Lösung (JOLLES, J. pr. [2] 92, 206; H. 95, 29; D. R. P. 305558; C. 1919 IV, 619; Frdl. 13, 454). — Rotbraune Krystalle (aus Eisessig).



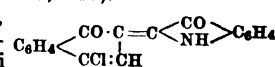
3. [Naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo

$C_{18}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 545). B. Neben [Naphthalin-(1)]-[indol-(2)]-indolignon beim Behandeln von Indoxyl und α -Naphthol mit Ferrichlorid und Salzsäure in essigsaurer Lösung (JOLLES, J. pr. [2] 92, 206; H. 95, 29; D. R. P. 305558; C. 1919 IV, 619; Frdl. 13, 454). — Absorptionsspektrum: FELIX, FRIEDLAENDER, M. 31, 59. — Liefert beim Kochen mit Phenyleisigsäure-chlorid und Xylol einen roten Küpenfarbstoff (ENGL, Z. ang. Ch. 27, 147).



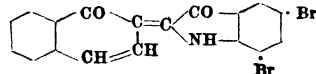
[4-Chlor-naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo

$C_{18}H_9O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Aus [Naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo beim Behandeln mit Sulfurylchlorid in Eisessig anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 70° (BAYER & Co., D. R. P. 245794; C. 1912 I, 1647; Frdl. 10, 528). Aus Isatin- α -anil und 4-Chlor-naphthol-(1) (B. & Co.). — Violette, kupferglänzende Nadeln. — Färbt aus gelber Küpe violett.



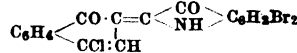
[Naphthalin-(2)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo

$C_{18}H_9O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5.7-Dibrom-isatinchlorid und α -Naphthol in Benzol (B. & Co., D. R. P. 237199; C. 1911 II, 499; Frdl. 10, 524). — Blaues krystallines Pulver. — Löst sich in Benzol mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe. Färbt Baumwolle aus hellgelber Küpe rotetichig blau.



[4-Chlor-naphthalin-(2)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo

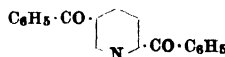
$C_{18}H_7O_2NClBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus [Naphthalin-(2)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo beim Behandeln mit Sulfurylchlorid in Eisessig anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 70° (B. & Co., D. R. P. 245794; C. 1912 I, 1647; Frdl. 10, 528). Aus 5.7-Dibrom-isatinchlorid und 4-Chlor-naphthol-(1) (B. & Co.). Kupferglänzendes krystallines Pulver. — Färbt aus gelber Küpe rotetichig blau.



2. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{13}O_2N$.

1. 2.5-Dibenzoyl-pyridin, α, β' -Dibenzoyl-pyridin

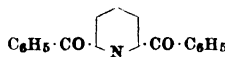
$C_{19}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei Einw. von Benzol auf Pyridin-dicarbonensäure-(2.5)-dichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid und etwas Thionylchlorid (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, B. 48, 2049). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. — Chloroplatinat. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Zersetzlich.



Bis-phenylhydrazon $C_{21}H_{25}N_3 = NC_6H_5[C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5]_2$. Schmilzt, aus Alkohol umgelöst, sehr unscharf bei 129° (W., H., B. 48, 2049).

2. 2.6-Dibenzoyl-pyridin, α, α' -Dibenzoyl-pyridin

$C_{19}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei Einw. von Benzol auf Pyridindicarbonensäure-(2.6)-dichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, B. 48, 2049). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°.

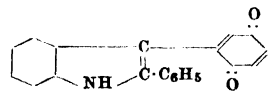


Bis-phenylhydrazon $C_{21}H_{25}N_3 = NC_6H_5[C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5]_2$. F: 183°; fast unlöslich in Alkohol (W., H., B. 48, 2049).

13. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$.

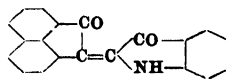
2-Phenyl-3-chinonyl-indol, [2-Phenyl-indolyl-(3)]-chinon

$C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Chinon mit α -Phenyl-indol (MÖHLAU, REDLICH, B. 44, 3613). — Blaue Nadeln (aus Benzol). F: ca. 205°. — Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Eisessig, sehr leicht in Chloroform, schwer in Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

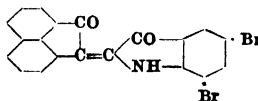


14. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_2N$.1. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{11}O_2N$.

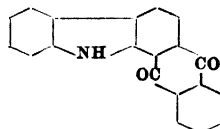
1. [Acenaphthen - (1)] - [indol - (2)] - indigo $C_{20}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 550). Überführung in einen Baumwolle schwarzviolett färbenden Küpenfarbstoff durch Oxydation mit Braunstein in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 280649; C. 1915 I, 106; *Frdl.* 12, 267).



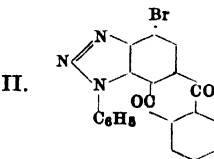
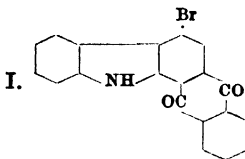
[Acenaphthen - (1)] - [5.7 - dibrom - indol - (2)] - indigo $C_{20}H_9O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Acenaphthenon mit 5.7-Dibrom-isatinchlorid in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 237819; C. 1911 II, 922; *Frdl.* 10, 543). Aus (nicht näher beschriebenem) 5.7-Dibrom-indoxyl und Acenaphthenchinon in Nitrobenzol oder Chlorbenzol bei Gegenwart von Piperidin (B. & Co., D. R. P. 234178; C. 1911 I, 1568; *Frdl.* 10, 543). — Rotbraune Krystalle. — Schwer löslich in Benzol mit rotstichig blauer Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit grüner, in der Wärme mit blauer Farbe; färbt Baumwolle aus violetter Küpe blautichig rot (B. & Co., D. R. P. 237819).



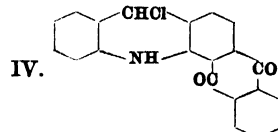
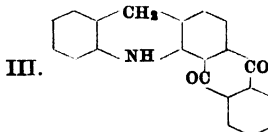
2. 1'.4'-Dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':1.2-carbazol], 1.2-Phthalyl-carbazol $C_{20}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-[Anthrachinonyl-(1)]-benzotriazol (Syst. No. 3803) beim Kochen mit Diphenylamin (ÜLLMANN, ILLGEN, B. 47, 383). — Ziegelrote Nadeln (aus Toluol). F: 255° (korr.). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, löslich in heißem Eisessig und Toluol mit orangegelber Farbe. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung violett. Färbt Baumwolle aus roter Küpe schwach orange.



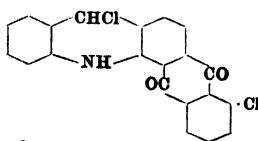
4 - Brom - 1.2 - phthalyl - carbazol $C_{20}H_9O_2NBr$, Formel I. B. Aus der Verbindung der Formel II (Syst. No. 3888) beim Kochen mit Diphenylamin (U., I., B. 47, 382). — Ziegelrote Blättchen (aus Toluol). F: 304° (korr.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Eisessig mit orangegelber, leicht in heißem Toluol mit gelber Farbe. — Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen violett. Mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung entsteht eine rote Küpe, aus der Baumwolle hellbraun gefärbt wird.

2. 1'.4'-Dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':3.4-acridin], 3.4-Phthalyl-9.10-dihydro-acridin, 3.4-Phthalyl-acridan $C_{21}H_{13}O_2N$, Formel III.

9-Chlor-1'.4'-dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':3.4-acridin], 9-Chlor-3.4-phthalyl-9.10-dihydro-acridin, 9-Chlor-3.4-phthalyl-acridan $C_{21}H_{11}O_2NCl$, Formel IV. B. Das Hydrochlorid entsteht aus 2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff und Eisessig im Rohr auf 100° (F. MAYER, STEIN, B. 50, 1319). — $C_{21}H_{11}O_2NCl + HCl$. Braune Krystalle. Gibt an der Luft langsam Chlorwasserstoff ab. — $C_{21}H_{11}O_2NCl + ZnCl_2$. Dunkelbraune Blättchen. Löslich in siedendem Nitrobenzol.

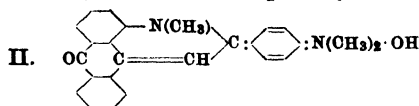
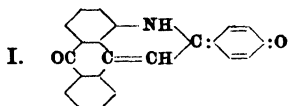


9.8-Dichlor-1'.4'-dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':3.4-acridin] $C_{21}H_9O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-[5-Chlor-anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd beim Erhitzen mit Eisessig-Chlorwasserstoff im Rohr auf 100° (F. MAYER, LEVY, B. 52, 1650). — Violette Krystalle. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbad 8'-Chlor-9-oxy-1'.4'-dioxo-9.10.1'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':3.4-acridin](?) (S. 475).



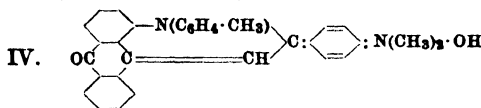
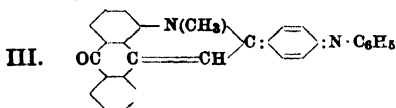
15. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_2N$.1. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{13}O_2N$.1. Verbindung $C_{22}H_{13}O_2N$, Formel I.

Verbindung $C_{22}H_{13}O_2N$, Formel II. — Chlorid $C_{22}H_{13}ON_2 \cdot Cl$. B. Aus N-Methyl-anthrpyridon (S. 424) beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf 80°



bis 100° (BAYER & Co., D. R. P. 269894; C. 1914 I, 721; *Frdl.* 11, 270). Blaue Krystalle (aus Wasser). F: 227°. Färbt Wolle sowie tannierte Baumwolle blau.

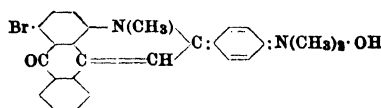
Verbindung $C_{22}H_{13}ON_2$, Formel III. B. Das Hydrochlorid entsteht aus N-Methyl-anthrpyridon (S. 424) beim Erhitzen mit Diphenylamin und Phosphoroxychlorid auf 110°



(BAYER & Co., D. R. P. 269894; C. 1914 I, 721; *Frdl.* 11, 270). — $C_{22}H_{13}ON_2 + HCl$. Blaue Krystalle (aus Chloroform). Unlöslich in Wasser, löslich in Pyridin. Färbt tannierte Baumwolle blau.

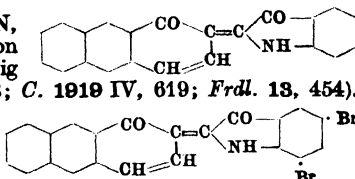
Verbindung $C_{23}H_{15}O_2N_2$, Formel IV. — Chlorid $C_{23}H_{15}ON_2 \cdot Cl$. B. Aus N-p-Tolyl-anthrpyridon (*Hptw.* Bd. XXI, S. 540) beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (BAYER & Co., D. R. P. 269894; C. 1914 I, 721; *Frdl.* 11, 270). Grünstichig blau. F: 267°.

Verbindung $C_{25}H_{17}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{25}H_{17}OBrN_2 \cdot Cl$. B. Aus 1'-Methyl-4-brom-anthrpyridon (*Hptw.* Bd. XXI, S. 540) beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (BAYER & Co., D. R. P. 269894; C. 1914 I, 721; *Frdl.* 11, 270). F: 237°. Färbt Wolle und tannierte Baumwolle blau.

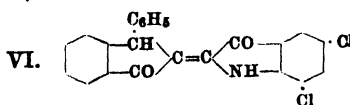
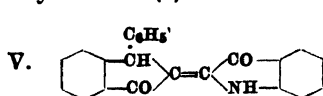


2. [Anthracen-(2)]-[indol-(2)]-indigo $C_{22}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 551). B. Bei der Oxydation eines Gemisches von Indoxyl und α -Anthrol in Eisessig mit Ferrichlorid und Salzsäure (JOLLES, D. R. P. 305558; C. 1919 IV, 619; *Frdl.* 13, 454).

[Anthracen-(2)]-[5.7-dibrom-indol-(2)]-indigo $C_{22}H_{11}O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5.7-Dibrom-isatinchlorid beim Behandeln mit α -Anthrol in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 237199; C. 1911 II, 499; *Frdl.* 10, 524). — Dunkelblaues krystallines Pulver. — Löst sich in Benzol mit grünblauer Farbe; die Lösung in Schwefelsäure ist olivgrün. Baumwolle wird aus der gelben Küpe orangegelb gefärbt; an der Luft wird die Farbe grünlichblau.

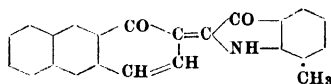
2. Dioxo-Verbindungen $C_{23}H_{15}O_2N$.1. [3-Phenyl-inden-(2)]-[indol-(2)]-indigo $C_{23}H_{15}O_2N$, Formel V.

[3-Phenyl-inden-(2)]-[5.7-dichlor-indol-(2)]-indigo $C_{23}H_{13}O_2NCl_2$, Formel VI. B. Aus 1-Phenyl-indanon-(3) beim Erwärmen mit (nicht näher beschriebenen) 5.7-Dichlor-

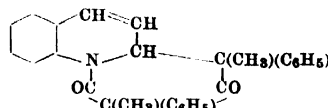


isatin- α -anil in Acetanhydrid auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 285864; C. 1915 II, 374; *Frdl.* 12, 279). — Braunrote Krystalle. — Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol mit rosa Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Färbt Baumwolle aus gelber Küpe rot.

2. [Anthracen - (2)] - [7-methyl-indol - (2)]-indigo $C_{23}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 7-Methyl-iatin bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Benzol und folgender Einw. von α -Anthrol in Benzol auf das entstandene Chlorid (BAYER & Co., D. R. P. 241825; C. 1912 I, 181; *Frdl.* 10, 525). — Blaues kristallines Pulver. — Löst sich in Benzol mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Färbt Baumwolle aus hellgelber Küpe blau.

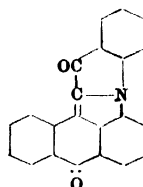


3. 2.4-Dioxo-1.3-dimethyl-1.3-diphenyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-12-aza-phenanthren, „Methylphenylketen-Chinolin“ $C_{27}H_{23}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von Methylphenylketen in Petroläther mit Chinolin in Äther (STAUDINGER, RUŽIČKA, A. 380, 300). — Nadeln (aus Essigester). F: 175—175,5°. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad α -Phenyl- α -(1-(α -phenyl-propionyl)-1.2-dihydro-chinoly-1.2)]-propionsäure (S. 517).

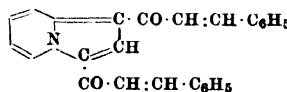


16. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}O_2N$.

1. 1.2(CO);3.4(CO)-Dibenzoylen-indol, Isatanthron $C_{22}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-Phenyl-3.4(CO)-benzoylen-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3366) beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure bei 0° (Höcherster Farbw., D. R. P. 284208; C. 1915 I, 1349; *Frdl.* 12, 423). — Rotbraunes Pulver. — In organischen Lösungsmitteln schwer löslich. — Die Lösung in Pyridin ist rotbraun, die Lösung in konz. Schwefelsäure violettrot. Mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung entsteht eine dunkelblaue Küpe, aus der Baumwolle rot gefärbt wird.



2. 1.3-Dicinnamoyl-pyrrocolin, 1.3-Dicinnamoyl-indolizin („Dibenzalpicolid“) $C_{26}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Picolid (S. 409) beim Behandeln mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natronlauge (SCHOLTZ, B. 45, 741). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Alkohol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe.



1.3-Bis-[2-nitro-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1.3-Bis-[2-nitro-cinnamoyl]-indolizin („Bis-[2-nitro-benzal]-picolid“) $C_{26}H_{17}O_6N_3$ = $NC_6H_5(CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. B. Aus Picolid (S. 409) und 2-Nitro-benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, FRAUDE, B. 46, 1076). — Gelbbraune Krystalle (aus Pyridin). Beginnt bei 200° sich zu zersetzen und schmilzt bei 220°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefrotbrauner Farbe.

1.3-Bis-[3-nitro-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1.3-Bis-[3-nitro-cinnamoyl]-indolizin („Bis-[3-nitro-benzal]-picolid“) $C_{26}H_{17}O_6N_3$ = $NC_6H_5(CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. B. Aus Picolid (S. 409) und 3-Nitro-benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCH., F., B. 46, 1076). — Gelbe Krystalle (aus Pyridin). F: 212°; schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Pyridin und Eisessig. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

1.3-Bis-[4-nitro-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1.3-Bis-[4-nitro-cinnamoyl]-indolizin („Bis-[4-nitro-benzal]-picolid“) $C_{26}H_{17}O_6N_3$ = $NC_6H_5(CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. B. Aus Picolid (S. 409) und 4-Nitro-benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCH., F., B. 46, 1076). — Orange gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 316°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

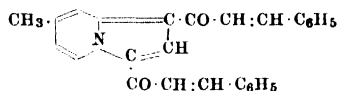
3. Dioxo-Verbindungen $C_{27}H_{21}O_2N$.

1. 2-Methyl-4-phenyl-3-benzoyl-5-cinnamoyl-pyrrol $C_{27}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot C_6H_5$
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$

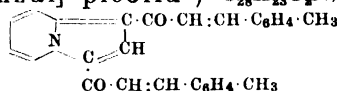
2-Methyl-1.4-diphenyl-3-benzoyl-5-cinnamoyl-pyrrol $C_{23}H_{25}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot C_6H_5$
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3$. B. Aus 2-Methyl-1.4-diphenyl-5-acetyl-3-benzoyl-

pyrrol beim Kochen mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natronlauge (ALMSTRÖM, A. 409, 303). — Strohgelbe Nadeln. F: 149—150°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin.

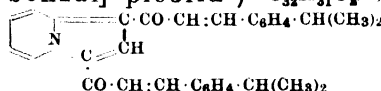
2. 5-Methyl-1.3-dicinnamoyl-pyrrocolin, 5-Methyl-1.3-dicinnamoyl-indolizin („Dibenzal-methylpicolid“) $C_{27}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin beim Behandeln mit Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, Ar. 251, 674). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 216°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe.



4. 1.3-Bis-[4-methyl-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1.3-Bis-[4-methyl-cinnamoyl]-indolizin („Bis-[4-methyl-benzal]-picolid“) $C_{28}H_{23}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Picolid (S. 409) beim Behandeln mit p-Toluyaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, B. 45, 741). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 202°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blaugrüner Farbe; beim Zufügen von Wasser wird die Lösung rot.



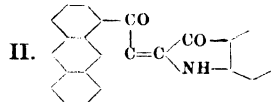
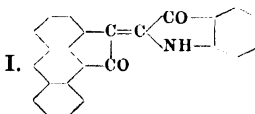
5. 1.3-Bis-[4-isopropyl-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1.3-Bis-[4-isopropyl-cinnamoyl]-indolizin („Bis-[4-isopropyl-benzal]-picolid“) $C_{32}H_{31}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Picolid (S. 409) und Cuminal in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, B. 45, 742). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im durchfallenden Licht indigoblau, im auffallenden Licht rot.



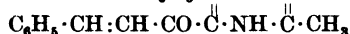
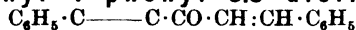
17. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}O_2N$.

1. Aceanthren-[indol-(2)]-indigo $C_{24}H_{13}O_2N$, Formel I oder II.

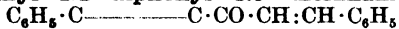
B. Aus Aceanthrenchinon beim Kochen mit Indoxyl und Salzsäure in Eisessig (LIEBERMANN, ZSUFFA, B. 44, 853). — Braune Nadeln (aus Benzol). F: 266°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe; die Lösung wird zuerst grau, dann blau.



2. 2-Methyl-4-phenyl-3.5-dicinnamoyl-pyrrol $C_{29}H_{23}O_2N$ =



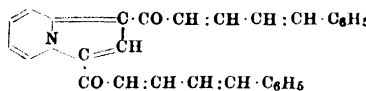
2-Methyl-1.4-diphenyl-3.5-dicinnamoyl-pyrrol $C_{35}H_{27}O_2N$ =



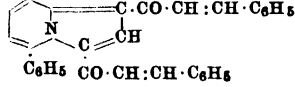
B. Aus 2-Methyl-1.4-diphenyl-3.5-diacetyl-pyrrol beim Kochen mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natronlauge (ALMSTRÖM, A. 409, 304). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

18. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-37}O_2N$.

1.3-Bis-cinnamalacetyl-pyrrocolin, 1.3-Bis-cinnamalacetyl-indolizin („Dicinnamalpicolid“) $C_{30}H_{23}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Picolid (S. 409) und Zimtaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, B. 45, 742). — Orangefarbene Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 217°. Fast unlöslich in Alkohol. — Färbt konz. Schwefelsäure dunkelgrün.

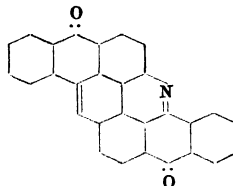


19. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-41}O_2N$.

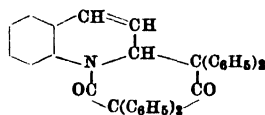
7-Phenyl-1.3-dicinnamoyl-pyrrocolin, 7-Phenyl-1.3-dicinnamoyl-indolizin („Dibenzalphenylpicolid“) $C_{21}H_{23}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus  *B.* Aus 7-Phenyl-1.3-diacetyl-pyrrocolin beim Behandeln mit Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, *Ar.* 251, 680). — Gelbe Prismen (aus Pyridin). *F.*: 243°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe.

20. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-45}O_2N$.

Pyranthricon $C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-3.4-phthalyl-8(CO)-9-benzoylen-phenanthridin (S. 448) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und Oxydieren des Reaktionsprodukts mit Luft oder Salpetersäure (SCHOLL, DISCHENDORFER, *B.* 51, 449; SCH., D. R. P. 307399; *C.* 1918 II, 495; *Frdl.* 13, 418), ferner beim Erhitzen für sich auf 360—380° (SCH., D.) oder mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° (SCH., D.; SCH.). — Braungelbe Nadeln (aus Chinolin). Ist bei 500° noch nicht geschmolzen. Sublimierbar. Unlöslich in den meisten niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in siedendem Chinolin. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor auf 205—210° Dihydropyranthricon (S. 187). Beim Behandeln mit $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge bei 70° im Wasserstoffstrom und Versetzen des Reaktionsgemisches mit 4-Brombenzoylchlorid in Äther erhält man Bis-[4-brombenzoyloxy]-pyranthricon (S. 248). Bromierung: SCH., D. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe. Mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung entsteht eine violettblaue Küpe, aus der Baumwolle orangerot gefärbt wird.

21. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-47}O_2N$.

2.4-Dioxo-1.1.3.3-tetraphenyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-12-aza-phenanthren, „Diphenylketen-Chinolin“ $C_{27}H_{27}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 553). Über Reaktionen von Diphenylketen-Chinolin s. bei Diphenylketen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 254).



C. Trioxo-Verbindungen.

1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$.

1. 2.3.5-Trioxo-pyrrolidin $C_4H_5O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C & — & CO \\ | & & | \\ OC & — & NH & — & CO \end{matrix}$

1-Phenyl-2.5-dioxo-3-phenylimino-pyrrolidin, Phenyliminobernsteinsäure-anil bzw. **1-Phenyl-2.5-dioxo-3-anilino-Δ²-pyrrolin**, Anilino-maleinsäure-anil $C_{16}H_{13}O_3N$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C:N & — & C_6H_5 \\ | & & | \\ OC & — & N(C_6H_5) & — & CO \end{matrix}$ bzw. $\begin{matrix} HC & — & C:NH & — & C_6H_5 \\ | & & | \\ OC & — & N(C_6H_5) & — & CO \end{matrix}$ (S. 554). *B.* Entsteht beim Erwärmen von Dijodmaleinsäure oder Dijodmaleinsäureanil mit überschüssigem Anilin in Alkohol, Eisessig oder Wasser auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen von Dijodmaleinsäureanhydrid mit Anilin in Alkohol oder Eisessig (CLARKE, BOLTON, *Am. Soc.* 36, 1906). Neben α,α'-Dianilino-bernsteinsäurediäthylester beim Erhitzen von Mesodibrombernsteinsäurediäthylester mit überschüssigem Anilin auf 100° (LE SUEUR, HAAS, *Soc.* 97, 179). — *F.*: 232—233° (unkorr.) (C., B.).

1-p-Tolyl-2.5-dioxo-3-p-tolylimino-pyrrolidin, p-Tolylimino-bernsteinsäure-p-tolylimid bzw. **1-p-Tolyl-2.5-dioxo-3-p-toluidino- Δ^3 -pyrrolin**, p-Toluidino-maleinsäure-p-tolylimid $C_{15}H_{16}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_2C \text{-----} C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$ bzw.

$HC \text{-----} C:NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (S. 554). B. Aus Dijodmaleinsäure und p-Toluidin in Eisessig (CLARKE, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1906). — Krystalle (aus Alkohol). F: 229° (unkorr.).

4-Chlor-2.5-dioxo-3-imino-pyrrolidin, Iminochlorbernsteinsäureimid bzw. **4-Chlor-2.5-dioxo-3-amino- Δ^3 -pyrrolin**, Aminochlormaleinsäureimid $C_4H_3O_2N_2Cl = \begin{array}{c} ClHC \text{-----} C:NH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} ClC \text{-----} C:NH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ (S. 554). B. Zur Bildung aus Dichlormaleinsäureimid und Ammoniak vgl. a. LEY, W. FISCHER, *B.* **46**, 331. — Gelbe bis rötlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 219°. Lichtabsorption in alkoh. Lösung: L., F. Fluoresciert im ultravioletten Licht in alkoh. Lösung gelbgrün, in äther. Lösung blaugrün, in Benzol-Lösung blau.

2. 2.4.5-Trioxo-3-methyl-pyrrolidin $C_5H_5O_3N = \begin{array}{c} OC \text{-----} CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$.

2.5-Dioxo-4-imino-3-methyl-pyrrolidin, α -Imino-brenzweinsäure-imid bzw. **2.5-Dioxo-4-amino-3-methyl- Δ^3 -pyrrolin**, α -Amino-citraconsäure-imid $C_5H_5O_3N_2 = \begin{array}{c} HN:C \text{-----} CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} H_2N \cdot C \text{-----} C \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ (S. 556). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: LEY, W. FISCHER, *B.* **46**, 330.

2.5-Dioxo-4-methylimino-1.3-dimethyl-pyrrolidin bzw. **2.5-Dioxo-4-methyl-amino-1.3-dimethyl- Δ^3 -pyrrolin**, α -Methylamino-citraconsäure-methylimid $C_7H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot N:C \text{-----} CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot CO \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} CH_3 \cdot NH \cdot C \text{-----} C \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Erwärmen von α -Oxal-propionsäure-diäthylester mit Methylamin in verd. Alkohol auf 70° (LEY, W. FISCHER, *B.* **46**, 331). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 140°. Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in Salzsäure im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: L., F. Fluoresciert im ultravioletten Licht in wäßr. Lösung gelblich, in alkoh. Lösung gelbgrün, in äther. Lösung blaugrün. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Äther; unlöslich in kalter Natronlauge. — Wird beim Kochen mit Natronlauge zersetzt.

3. 3.4.5-Trioxo-2.2.6-trimethyl-piperidin $C_8H_{11}O_3N = \begin{array}{c} OC \cdot CO \cdot CO \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$.
3.5-Dioximino-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4), „Diisonitrosovinyl-diacetonamin“ $C_8H_{13}O_3N_3 = \begin{array}{c} HO:N:C \cdot CO \cdot C:N \cdot OH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. — $C_8H_{13}O_3N_3 + HCl$. B. Aus Vinyl-diacetonamin

(S. 271) und Amylnitrit in Chlorwasserstoff-Eisessig (HARRIES, *A.* **417**, 184). Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). Verkohlt zwischen 210° und 220°, schmilzt völlig zwischen 220° und 230°. Löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther, Chloroform, Äther, Eisessig, Essigester und Benzol; löslich in Mineralsäuren und 50%iger Essigsäure; löslich in Ammoniak, Alkalilauge und konz. Kaliumcarbonat-Lösung mit dunkelgelber bis roter Farbe. Reduziert nach längerem Kochen mit Salzsäure FEHLINGSche Lösung. Die wäßr. Lösung gibt mit konz. Salpetersäure eine unbeständige violette Färbung, mit Ferrichlorid eine dunkelgelbe, mit Ferrosulfat und mit Kupfersulfat eine grüne Färbung.

N-Nitroso-3.5-dioximino-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4), „Diisonitrosovinyl-diacetonnitrosamin“ $C_8H_{13}O_4N_4 = \begin{array}{c} HO:N:C \text{-----} CO \text{-----} C:N \cdot OH \\ | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\ CH_3 \cdot HC \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus dem Hydrochlorid des „Diisonitrosovinyl-diacetonamins“ (s. o.) und Natriumnitrit in heißem Wasser (HARRIES, *A.* **417**, 185). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelber krystallinischer Niederschlag (aus Essigester + Petroläther). Löslich in Eisessig und Alkohol, schwerer löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform, Petroläther, Äther und Benzol; löslich in Mineralsäuren; löslich in Alkalilauge und Ammoniak mit roter Farbe. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine braune, mit Ferrosulfat eine grüne Färbung.

4. 3.4.5-Trioxo-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_9H_{13}O_3N = \frac{OC \cdot CO \cdot CO}{(CH_3)_2\dot{C} \cdot NH \cdot \dot{C}(CH_3)_2}$.

3.5-Dioximino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4), „Diisonitrosotriacetamin“
 $C_9H_{13}O_3N_3 = \frac{HO \cdot N : C \cdot CO \cdot C : N \cdot OH}{(CH_3)_2\dot{C} \cdot NH \cdot \dot{C}(CH_3)_2} \cdot C_9H_{13}O_3N_3 + HCl$. B. Aus Triacetamin (S. 273) und Amylnitrit in Chlorwasserstoff-Eisessig (HARRIES, A. 417, 186). Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther).

2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_5H_5O_3N$.

1. 2.3.4 - Trioxo - 1.2.3.4 - tetrahydro - pyridin, *Pyromekazon* $C_5H_5O_3N = \frac{HC \cdot CO \cdot CO}{HC \cdot NH \cdot \dot{C}O}$ (S. 560). Verhalten gegen Diazomethan und gegen Diazoäthan: PERATONER, G. 41 II, 661.

1-Anilino-2.3.4-trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin $C_{11}H_9O_3N_3 = \frac{HC \text{---} CO \text{---} CO}{HC \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot \dot{C}O}$.
 B. Durch Oxydation von 1-Anilino-2.3-dioxy-pyridon-(4) mit Ferrichlorid, Salpetersäure, FEHLINGScher Lösung oder besser mit Silberoxyd bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat in absol. Äther (PERATONER, G. 41 II, 679). — Krystalle mit $1CH_4O$ (aus Methanol und Essigester). Gibt bei $87-88^\circ$ das Methanol ab und schmilzt bei weiterem Erhitzen zu einer roten Flüssigkeit. Löslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Schwefeldioxyd 1-Anilino-2.3-dioxy-pyridon-(4). Gibt mit o-Phenylendiamin das Chinoxalin-Derivat $\frac{HC \text{---} CO \text{---} C : N}{HC \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot \dot{C} : N} > C_6H_4$ (Syst. No. 3879).

2. 2.3.6-Trioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $C_5H_5O_3N = \frac{HC : CH \cdot CO}{OC \cdot NH \cdot \dot{C}O}$.

2.6 - Dioxo - 3 - oximino - 1.2.3.6 - tetrahydro - pyridin (3-Nitroso-2.6-dioxy-pyridin) $C_5H_4O_3N_2 = \frac{HC : CH \cdot C : N \cdot OH}{OC \cdot NH \cdot \dot{C}O}$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 2.6-Dioxy-pyridin und Natriumnitrit in verd. Salzsäure (GATTERMANN, SKITA, B. 49, 499). — Schwach gelbliche Krystalle. Färbt sich bei 180° dunkel, wird bei 200° schwarz und zersetzt sich bei $253-254^\circ$ völlig.

2.6-Diimino-3-oximino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin (3-Nitroso-2.6-diamino-pyridin) $C_5H_6ON_4 = \frac{HC : CH \cdot C : N \cdot OH}{HN : \dot{C} \cdot NH \cdot \dot{C} : NH}$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Behandeln von 2.6-Diamino-pyridin mit Natriumnitrit in saurer Lösung (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Z. 50, 528; C. 1923 III, 1022). — Rubinrote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erwärmen. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe. Bildet mit Eisessig und Mineralsäuren in Wasser schwer lösliche goldgelbe Salze. — Wird durch Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung zu 3-Nitro-2.6-diamino-pyridin oxydiert. — Gibt die LIEBERMANNsche Nitroso-Reaktion nicht.

2. 3.4-Imino-cyclopentandion-(2.5)-aldehyd-(1) $C_6H_5O_3N = \frac{CH \cdot CO}{CH \cdot CO} CH \cdot CHO$.

3.4-Phenylimino-cyclopentandion-(2.5)-aldehyd-(1) (?) $C_{12}H_9O_3N = C_6H_5 \cdot N \frac{CH \cdot CO}{CH \cdot CO} CH \cdot CHO(?)$. B. Das Natrium- bzw. Kaliumsalz entsteht beim Kochen von 3.4-Phenylimino-cyclopentandion-(2.5)-aldehyd-(1)-anil (?) (S. 435) mit Natronlauge oder Kalilauge (WOLFF, A. 399, 294). — $NaC_{12}H_9O_3N + 2H_2O$. Nadeln (aus 80%igem Alkohol). Gibt mit Ferrichlorid einen roten Niederschlag. — $KC_{12}H_9O_3N + 2H_2O$. Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Löslich in ca. 5 Tln. Wasser und ca. 70 Tln. Alkohol.

3.4-Phenylimino-cyclopentandion-(2.5)-aldehyd-(1)-anil (P) $C_{15}H_{14}O_2N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot N \cdot C_6H_5(?)$. B. Aus der Verbindung
 $N \begin{array}{c} \text{N}(C_6H_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot N \cdot C_6H_5(?)$ (Syst. No. 3889) beim Schmelzen oder besser beim
 Kochen mit Xylol oder Anilin (WOLFF, A. 399, 294) oder beim Behandeln der alkoh. Lösung
 mit Kaliumcyanid oder Natriumsulfit und nachfolgenden Einleiten von Kohlendioxyd (W.). —
 Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und
 Benzol, sehr schwer in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Alkalilaugen 3.4-Phenylimino-
 cyclopentandion-(2.5)-aldehyd-(1) (?) (S. 434).

3. 4.6-Dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_9H_9O_3N =$
 $CH_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}$
 $\quad \quad \quad \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$

1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{14}H_{13}O_3N =$
 $CH_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}$
 $\quad \quad \quad \text{OC} \cdot \text{N}(C_6H_5) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Form (S. 563). Ist in alkoh. Lösung bei
 Gegenwart von wenig Chloroform der Titration mit Brom zufolge zu ca. 4% enolisiert (ZONEW,
 PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. 45, 1098; C. 1914 I, 676). — Liefert beim Behandeln mit
 Ammoniak in Alkohol das nachfolgende Imid; reagiert analog mit Methylamin und Anilin
 (Z., P.-K., Ж. 45, 1093). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° entsteht
 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (S. 338).

Imid $C_{14}H_{14}O_2N_2 =$ $CH_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{HC} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}$ bzw. desmotrope Form. B. Beim
 $\quad \quad \quad \text{OC} \cdot \text{N}(C_6H_5) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$
 Behandeln der vorangehenden Verbindung mit alkoh. Ammoniak in der Kälte (Z., P.-K., Ж. 45,
 1093; C. 1914 I, 676). — Krystalle (aus Alkohol). F: 247—248°. Leicht löslich in Chloroform,
 heißem Alkohol und heißem Wasser, schwerer in Benzol. — Liefert beim Behandeln mit
 alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin. Beim Be-
 handeln mit Methylamin oder Anilin in Alkohol entsteht das entsprechende Methylimid (s. u.)
 bzw. Anil (s. u.).

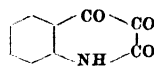
Methylimid $C_{15}H_{16}O_2N_2 =$ $CH_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{HC} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}$ bzw. desmotrope
 $\quad \quad \quad \text{OC} \cdot \text{N}(C_6H_5) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$
 Form. B. Beim Behandeln von 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-
 pyridin mit alkoh. Methylamin-Lösung in der Kälte (Z., P.-K., Ж. 45, 1094; C. 1914 I, 676). —
 Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. — Löslich in Benzol, heißem Alkohol und siedendem Wasser. —
 Liefert bei längerem Kochen mit Wasser, beim Behandeln mit verd. Alkalilauge oder Säure
 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin. Bei längerer Einw. von
 alkoh. Ammoniak entsteht das Imid (s. o.).

Anil $C_{20}H_{18}O_2N_2 =$ $CH_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot C_6H_5) \cdot \text{HC} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}$ bzw. desmotrope Form. B.
 $\quad \quad \quad \text{OC} \cdot \text{N}(C_6H_5) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$
 Bei kurzem Kochen von 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin mit
 Anilin (Z., P.-K., Ж. 45, 1095; C. 1914 I, 676). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 154—155°.
 Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser. — Beim Behandeln mit Alkalilaugen
 oder Säuren wird Anilin abgespalten. Bei längerer Einw. von Ammoniak oder Methylamin
 in Alkohol entsteht das Imid (s. o.) bzw. das Methylimid (s. o.).

3. Trioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-13} O_3 N$.

1. Trioxo-Verbindungen $C_9 H_5 O_3 N$.

1. 2.3.4-Trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Chinisatin
 $C_9 H_5 O_3 N$, s. nebenstehende Formel (S. 564). Wird aus der gelben Lösung
 in überschüssiger Natronlauge durch Kohlendioxyd unverändert ausgefällt;
 bei mehrstündigem Behandeln mit Natronlauge und nachfolgendem Ansäuern erhält man
 Dioxindol, Isatin und 2.3.4-Trioxo-chinolin (KALB, B. 44, 1460).



2.4-Dioxo-3-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Chinisatin-oxim-(3) $C_9 H_5 O_3 N_2 =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ (S. 565). Gibt bei der Reduktion mit fein verteiltem Zinn und 20%iger

Salzsäure unter Kühlung (GABRIEL, *B.* 51, 1513; Höchster Farbw., D. R. P. 292394; *C.* 1916 II, 41; *Frdl.* 13, 447) oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid (G.) 3-Amino-2,4-dioxy-chinolin.

4-Oxo-2-imino-3-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Chinisatin-imid-(2)-oxim-(3) $C_6H_4O_2N_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot C:N \cdot OH \\ \text{NH} \cdot C:NH \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Amino-4-oxo-chinolin und Alkalinitrit in verd. Salzsäure (GABRIEL, *B.* 51, 1510). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Rotbraunes bis graugelbes Krystallpulver. Löst sich nicht umkrystallisieren. Unlöslich in Eisessig und Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Amino-3,4-dioxy-chinolin, bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphoniumjodid 2,3-Diamino-4-oxo-chinolin. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,34) entsteht 3-Nitro-2,4-dioxy-chinolin. — $KC_6H_4O_2N_3$. Granatrote Nadeln. Die blutrote wäßrige Lösung wird durch Kohlendioxyd unter Ausscheidung der freien Base zersetzt. — $C_6H_4O_2N_3 + HCl$. Orangefelbe Nadeln. Die Lösung in Salzsäure ist blutrot.

2. 1.3.4-Trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochnolin, Phthalonimid $C_6H_4O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix}$.

2-Phenyl-1.3-dioxo-4-phenylhydrazono-1.2.3.4-tetrahydro-isochnolin (Benzol-azohomophthalsäureanil) $C_{21}H_{15}O_3N_3 = C_6H_4 \begin{matrix} C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot CO$. *B.* Aus N-Phenyl-homophthalimid (S. 399) und Benzoldiazoniumsalz in alk. Lösung (DIECKMANN, *B.* 47, 1434). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 240°.

2. 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-pyrrolidin, Phenyloxalessigsäureimid bzw. **4-Oxy-2.5-dioxo-3-phenyl-Δ³-pyrrolin, α'-Oxy-α-phenyl-maleinsäure-imid** $C_{10}H_7O_3N = \begin{matrix} OC-CH \cdot C_6H_5 \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$ bzw. $\begin{matrix} HO \cdot C=CH \cdot C_6H_5 \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$ (*S.* 566).

B. (Beim Kochen von Phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester . . . ERLÉNMEYER, *A.* 271, 175); vgl. WISLICENUS, PENNDORF, *B.* 43, 1841). In geringer Menge beim Behandeln von Phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester mit konz. Schwefelsäure (BOUGAULT, *C. r.* 158, 1425; vgl. HEMMERLE, *A. ch.* [9] 7, 231). Aus Phenyl-methoxalyl-essigsäureamid oder Phenyl-äthoxalyl-essigsäureamid beim Erhitzen auf 120–130°, beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Alkalicarbonat-, Alkalidicarbonat- oder Alkaliacetat-Lösung (*B.*, *C.* 1915 I, 671).

2.4.5-Trioxo-1.3-diphenyl-pyrrolidin, Phenyloxalessigsäureanil bzw. **4-Oxy-2.5-dioxo-1.3-diphenyl-Δ³-pyrrolin, α'-Oxy-α-phenyl-maleinsäure-anil** $C_{16}H_{11}O_3N = \begin{matrix} OC-CH \cdot C_6H_5 \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{matrix}$ bzw. $\begin{matrix} HO \cdot C=CH \cdot C_6H_5 \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-essigsäure-anilid mit 1 Mol Oxalylchlorid in Benzol (FIEBE, *R.* 34, 301, 303). — Gelbe Prismen (aus Essigester). F: 238–239°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Benzol, leichter in siedendem Chloroform und Essigester, ziemlich leicht in Alkohol. — Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Oxalsäure.

3. 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{13}H_{11}O_3N = \begin{matrix} OC-CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ OC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

1-Methyl-4.5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{13}H_{13}O_3N = \begin{matrix} OC-CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetyl-brenztraubensäureäthylester, Benzaldehyd und Methylamin in alkoh. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 290531; *C.* 1916 I, 535; *Frdl.* 12, 796). — Krystalle (aus Essigester). F: 215–216°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170–180° die Verbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$ [gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol); F: 260° (Zers.)]. — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{18}H_{15}O_3N = \begin{matrix} OC-CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bzw. desmotrope Formen (*S.* 567). Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure

eine Verbindung $C_{18}H_{17}O_3N$ oder $C_{18}H_{19}O_3N$ (schwach bitter schmeckende Krystalle; F: 189—190°; löslich in warmer Alkalilauge mit gelber Farbe) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 289247; C. 1916 I, 195; *Frdl.* 12, 795). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170—180° die Verbindung $C_{18}H_{19}O_3N_2$ (gelbliche Krystalle; F: ca. 220°) (Ch. F. SCH., D. R. P. 290531; C. 1916 I, 535; *Frdl.* 12, 796).

1-o-Tolyl-4.5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{19}H_{17}O_3N$ =

$$\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
B. Aus o-Toluidin, Benzaldehyd und Acetylbrenztraubensäureäthylester in Äther (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 280971; C. 1915 I, 28; *Frdl.* 12, 793). — Rosa Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 177—179°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine rote Färbung.

1-m-Tolyl-4.5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{19}H_{17}O_3N$ =

$$\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
B. Aus m-Toluidin, Benzaldehyd und Acetylbrenztraubensäureäthylester auf dem Wasserbad (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 283305; C. 1915 I, 926; *Frdl.* 12, 792). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 184—185°. Löslich in Äther, Benzol und Alkaliläugen. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung.

1-p-Tolyl-4.5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{19}H_{17}O_3N$ =

$$\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
B. Beim Kochen von p-Toluidin mit Benzaldehyd und dem Natriumsalz des Acetylbrenztraubensäureäthylesters in Alkohol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 283305; C. 1915 I, 926; *Frdl.* 12, 792). — F: 210°.

1-[2-Methoxy-phenyl]-4.5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{19}H_{17}O_4N$ =

$$\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
B. Aus Acetylbrenztraubensäureäthylester, Benzaldehyd und o-Anisidin in Toluol bei gewöhnlicher Temperatur (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 280971; C. 1915 I, 28; *Frdl.* 12, 793). — Krystalle (aus Alkohol). F: 225—227° (Zers.) (Ch. F. SCH., D. R. P. 280971). — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure die Verbindung $C_{19}H_{19}O_4N$ oder $C_{19}H_{21}O_4N$ (bitter schmeckende Krystalle; F: 166° bis 168°) (Ch. F. SCH., D. R. P. 289247; C. 1916 I, 195; *Frdl.* 12, 795).

1-[4-Äthoxy-phenyl]-4.5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{20}H_{19}O_4N$ =

$$\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
B. Aus p-Phenetidin, Benzaldehyd und Acetylbrenztraubensäureäthylester auf dem Wasserbad (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 283305; C. 1915 I, 926; *Frdl.* 12, 792). — F: 198—199° (Zers.).

x-Brom-4.5-dioxo-1.2-diphenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{19}H_{14}O_3N\text{Br}$. *B.* Aus 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-acetyl-pyrrolidin und 1 Mol Brom in Chloroform (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 290531; C. 1916 I, 535; *Frdl.* 12, 796). — Nadeln. F: 189°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Ammoniak die Verbindung $C_{19}H_{15}O_3N_2\text{Br}$ (hellrosa Nadeln; zersetzt sich bei 254—256°; spaltet beim Erhitzen mit Alkalien Ammoniak ab). — Gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung.

4. Trioxo-Verbindungen $C_{18}H_{13}O_3N$.

1. 4.5-Dioxo-2-p-tolyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{18}H_{13}O_3N$ =

$$\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

1-[2-Methoxy-phenyl]-4.5-dioxo-2-p-tolyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{20}H_{15}O_4N$ =

$$\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
B. Aus äquimolekularen Mengen o-Anisidin, p-Tolylaldehyd und Acetylbrenztraubensäureäthylester in Benzol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 290531; C. 1916 I, 535; *Frdl.* 12, 796). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 217°. Löslich in Alkaliläugen. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170—180° die Verbindung $C_{20}H_{15}O_3N_2$ (Krystalle; F: 143—145°). — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

2. Lactam der 2-[(α -Amino-isobutyryl)-acetyl]-benzoesäure $C_{18}H_{13}O_3N$ =

$$\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$
 Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Phthalylessigsäure, Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 493.

4. Trioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-15} O_3 N$.1. Trioxo-Verbindungen $C_{13} H_9 O_3 N$.

1. **2.5-Dioxo-3-methyl-4-benzoyl- Δ^3 -pyrrolin, α -Methyl- α' -benzoyl-maleinsäure-imid** $C_{13} H_9 O_3 N =$
$$\begin{array}{c} C_6 H_5 \cdot CO \cdot C = C \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$$

2.5-Dioxo-1.3-dimethyl-4-benzoyl- Δ^3 -pyrrolin, α -Methyl- α' -benzoyl-maleinsäure-methylimid $C_{13} H_{11} O_3 N =$
$$\begin{array}{c} C_6 H_5 \cdot CO \cdot C = C \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot CO \end{array}$$
 B. Aus der Dimethylsulfat-

Verbindung des 5-Phenyl-isoxazols und brenztraubensaurem Natrium in Wasser bei Zimmer-temperatur (KNUST, MUMM, B. 50, 567). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Nadeln (aus Alkohol). F: 247°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalilaugen.

2. **2.3.4-Trioxo-1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{13} H_9 O_3 N$.

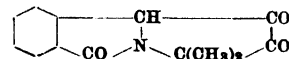
2.4-Dioxo-3-oximino-1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13} H_{10} O_3 N_2$ (S. 568).

S. 568, Z. 22—18 v. u. Die neben den Kernformeln stehenden Ziffern III bzw. IV sind durch I bzw. II zu ersetzen.

2. Trioxo-Verbindungen $C_{13} H_{11} O_3 N$.

1. **3-Oxo-2-diacetylmethylen-indolin, 2-Diacetylmethylen-indoxyl** $C_{13} H_{11} O_3 N = C_6 H_4 < \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} > C : C(CO \cdot CH_3)_2$. B. Durch längeres Kochen äquimolekularer Mengen Isatin- α -anil und Acetylaceton in wenig Essigsäureanhydrid (HERZOG, JOLLES, B. 48, 1576). — Rote Nadeln (aus Amylalkohol oder Amylacetat). F: ca. 200° (Zers.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Absorptionsspektrum in Chloroform im sichtbaren Gebiet: HASCHKE. Schwer löslich in Methanol, Alkohol und Ligroin. Schwer löslich in kalter verdünnter Alkalilauge und Soda-Lösung. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalilaugen. Liefert eine orangegelbe Hydrosulfit-Küpe, aus der Baumwolle vorübergehend violett gefärbt wird. — Die Lösung in rauchender Schwefelsäure ist weinrot und wird beim Erwärmen schmutzig grün.

2. **3.4-Dioxo-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen pyrrolidin** $C_{13} H_{11} O_3 N$, s. nebenstehende Formel.



4-Oxo-3-imino-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidin bzw. 3-Amino-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^3 -pyrrolon-(4) $C_{13} H_{13} O_3 N_2 =$
$$\begin{array}{c} C_6 H_4 \cdot CH = C : NH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CO \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \end{array}$$

bzw.
$$\begin{array}{c} C_6 H_4 \cdot C = C \cdot NH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CO \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \end{array}$$
 B. Beim Erwärmen von 3-Nitro-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^3 -pyrrolon-(4) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphoniumjodid in Eisessig (GABRIEL, B. 44, 75). — Orangerote Prismen (aus 50%iger Essigsäure). F: 212°. Löslich in konz. Salzsäure. — Geht beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge in Gyrolon, $C_6 H_4 - C \cdot NH > C(CH_3)_2$ (Syst. No. 3635) über (G., B. 44, 85).

5. Trioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-17} O_3 N$.

Naphthostyrylchinon $C_{11} H_5 O_3 N$ (S. 568).

S. 568, Z. 12—9 v. u. Die neben den Kernformeln stehenden Ziffern I bzw. II sind durch III bzw. IV zu ersetzen.

6. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$.

4.5-Dioxo-2-phenyl-3-benzoyl-pyrrolidin $C_{17}H_{13}O_3N$ = $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$.

4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-benzoyl-pyrrolidin $C_{23}H_{17}O_3N$ = $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (S. 569). Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbad die Verbindung $C_{23}H_{19}O_3N$ oder $C_{23}H_{21}O_3N$ (schwach bitter schmeckende Krystalle; F: 153—154°; löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 289247; C. 1916 I, 195; Frdl. 12, 795).

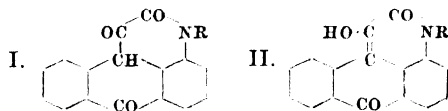
1-p-Tolyl-4.5-dioxo-2-phenyl-3-benzoyl-pyrrolidin $C_{24}H_{19}O_3N$ = $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. B. Beim Kochen von p-Toluidin mit Benzaldehyd und benzoylbrenztraubensäurem Natrium in Alkohol + Eisessig (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 283305; C. 1915 I, 926; Frdl. 12, 792). — Krystalle (aus Alkohol). F: 248°. Schwer löslich in Äther, Benzol und verd. Alkalilauge. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

1-[2-Methoxy-phenyl]-4.5-dioxo-2-phenyl-3-benzoyl-pyrrolidin $C_{24}H_{19}O_4N$ = $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. B. Aus Benzoylbrenztraubensäureäthylester, Benzaldehyd und o-Anisidin in Benzol bei Zimmertemperatur (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 280971; C. 1915 I, 28; Frdl. 12, 793). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 215—217° (Zers.).

7. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$.

1. 2.3-Dioxo-4.5(CO)-benzoylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin bzw. **3'-Oxy-anthrapyridon**, **3'-Oxy-pyridanthron** $C_{16}H_9O_3N$, Formel I bzw. II

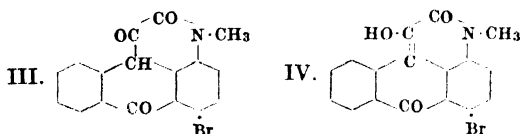
(R = H) bzw. weitere desmotrope Form, s. S. 473.



1-Methyl-2.3-dioxo-4.5(CO)-benzoylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin bzw. **1'-Methyl-3'-oxy-anthrapyridon** $C_{17}H_{11}O_3N$, Formel I bzw. II (R = CH₃). B. Beim Kochen von 1-[Methyl-(phenylsulfon-acetyl)-amino]-anthrachinon (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 441) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 284209; C. 1915 I, 1349; Frdl. 12, 421). Aus 1'-Methyl-3'-chlor-anthrapyridon (S. 424) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder beim Erhitzen mit 2%iger Kalilauge auf 130° unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 268793; C. 1914 I, 316; Frdl. 11, 581). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 280° (B. & Co.). Löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (H. F.; B. & Co.). — Färberische Eigenschaften: H. F.; B. & Co. — Natriumsalz. Rot (H. F.). — Kaliumsalz. Rot (B. & Co.).

1-p-Tolyl-2.3-dioxo-4.5(CO)-benzoylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin bzw. **1'-p-Tolyl-3'-oxy-anthrapyridon** $C_{23}H_{15}O_3N$, Formel I bzw. II (R = C₆H₄·CH₃). B. Beim Kochen von 1'-p-Tolyl-3'-chlor-anthrapyridon (S. 424) mit Pyridin und alkoh. Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 268793; C. 1914 I, 316; Frdl. 11, 581). — Prismen (aus Nitrobenzol). Die Lösung in Alkalilauge ist gelb und fluoresciert grün. — Färbt chromegebeizte Wolle orange-gelb.

1-Methyl-6-brom-2.3-dioxo-4.5(CO)-benzoylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin bzw. **1'-Methyl-4-brom-3'-oxy-anthrapyridon** $C_{17}H_{10}O_3NBr$, Formel III bzw. IV. B. Beim Kochen von 1'-Methyl-3'-chlor-4-brom-anthrapyridon (S. 424) mit alkoh. Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 268793; C. 1914 I, 316; Frdl. 11, 581). — Löslich in verd. Natronlauge mit grüngelber Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.



2. Trioxo-Verbindungen $C_{18}H_{13}O_3N$.

1. **4.6-Dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin** $C_{18}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH$
 $\begin{array}{c} | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ ist desmotrop mit 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin, S. 473.

1-Methyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{19}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH$
 $\begin{array}{c} | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ B. Aus Dehydrobenzoylessigsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX,

S. 287) und alkoh. Methylamin-Lösung bei Zimmertemperatur (PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, B. 44, 3651; JK. 44, 301). Beim Behandeln von 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin oder 4.6-Dioxo-1.2-diphenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin mit alkoh. Methylamin-Lösung bei Zimmertemperatur (P.-K.R., SCH.). — Krystalle. F: 188°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in kaltem Benzol, löslich in warmem Ligroin, fast unlöslich in siedendem Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180° 2.6-Diphenyl-pyridon-(4) und andere Produkte. Liefert mit alkoh. Ammoniak 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin, mit alkoh. Anilin-Lösung 4.6-Dioxo-1.2-diphenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin. — Gibt mit Ferrichlorid nach einigen Stunden eine rote Färbung.

1-Äthyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{20}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH$
 $\begin{array}{c} | \\ OC \cdot N(C_2H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ B. Bei mehrtägiger Einw. von alkoh. Äthylamin-Lösung

auf Dehydrobenzoylessigsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 287) bei Zimmertemperatur (SCHÖTTLE, B. 47, 1547; JK. 47, 656). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172—173°. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in heißem Äther und Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 150° 2.6-Diphenyl-pyron-(4).

1-Propyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{21}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH$
 $\begin{array}{c} | \\ OC \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ Krystalle (aus Alkohol). F: 147—147,5°; sehr leicht

löslich in Chloroform und Benzol, leicht in heißem Alkohol, Äther und Ligroin (SCH., B. 47, 1547; JK. 47, 657).

1-Isopropyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin
 $C_{21}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH$
 $\begin{array}{c} | \\ OC \cdot N[CH(CH_3)_2] \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ Krystalle (aus Alkohol). F: 180°; sehr

leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in heißem Äther, schwerer in heißem Alkohol und Ligroin (SCH., B. 47, 1547; JK. 47, 657).

1-Butyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{22}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH$
 $\begin{array}{c} | \\ OC \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ Krystalle (aus Alkohol). F: 114°; sehr leicht

löslich in Chloroform, Äther und Benzol, leicht in heißem Ligroin und Alkohol (SCH., B. 47, 1548; JK. 47, 657).

1-sek.-Butyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin
 $C_{22}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH$
 $\begin{array}{c} | \\ OC \cdot N[CH(CH_3) \cdot C_2H_5] \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ Krystalle (aus Alkohol). F: 167°;

sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in heißem Alkohol, Äther und Ligroin (SCH., B. 47, 1548; JK. 47, 658).

1-Isobutyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{22}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH$
 $\begin{array}{c} | \\ OC \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ Krystalle (aus Alkohol). F: 146°; sehr leicht lös-

lich in Chloroform und Benzol, löslich in heißem Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in heißem Ligroin (SCH., B. 47, 1548; JK. 47, 658).

1-n-Amyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{23}H_{23}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH$
 $\begin{array}{c} | \\ OC \cdot N(CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ Krystalle (aus Alkohol). F: 118°; sehr leicht

löslich in Chloroform, Benzol und Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Ligroin (SCH., B. 47, 1548; JK. 47, 658).

1-Isoamyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{23}H_{23}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH$
 $\begin{array}{c} | \\ OC \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ Krystalle. F: 125—126°; sehr leicht löslich

in Chloroform, Benzol und heißem Äther, schwerer in heißem Ligroin und Alkohol (SCH., B. 47, 1548; Ж. 47, 659).

1-n-Heptyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{25}H_{27}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \text{---} CO \text{---} CH$
 $OC \cdot N(CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 83—84°; sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Äther, Benzol, Alkohol und heißem Ligroin (SCH., Ж. 47, 659; C. 1916 I, 929).

1-Allyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{21}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \text{---} CO \text{---} CH$
 $OC \cdot N(CH_2 \cdot CH \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 143° bis 144°; sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und Benzol, löslich in heißem Äther, Alkohol und Ligroin (SCH., Ж. 47, 659; C. 1916 I, 929).

4.6-Dioxo-1.2-diphenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{24}H_{17}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \text{---} CO \text{---} CH$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5$. B. Aus Dehydrobenzoylessigsäure und Anilin in Alkohol bei Zimmertemperatur (PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, B. 44, 3652; Ж. 44, 302). Beim Erwärmen von 4.6-Dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin oder 1-Methyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin mit überschüssigem Anilin in Alkohol (P.-KR., SCH.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 203°; leicht löslich in kaltem Anilin, Benzol und heißem Chloroform, sehr schwer in Äther und Ligroin; löslich in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe (P.-KR., SCH.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° 2.6-Diphenylpyron-(4) und andere Produkte (P.-KR., SCH.). Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin-Lösung bei Zimmertemperatur 1-Oxy-4.6-dioxo-2-phenyl-5-[α -oximino-benzyl]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (S. 442); beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad erhält man die Verbindungen der Formel I (Syst. No. 4555) und der Formel II (Syst. No. 4298) (SCH., B. 45, 2342). — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung nach einigen Stunden eine rote Färbung (P.-KR., SCH.).

I. $\begin{array}{c} HO \cdot N \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot CH \cdot \overset{||}{C} \cdot O \cdot N \end{array}$ II. $\begin{array}{c} HC \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \quad | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot \overset{||}{C} \cdot O \end{array}$

1-o-Tolyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{25}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \text{---} CO \text{---} CH$
 $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5$. B. Aus Dehydrobenzoylessigsäure und o-Toluidin in siedendem Alkohol (SCHÖTTLE, B. 47, 1549; Ж. 47, 660). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 200—201°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther und Ligroin.

1-m-Tolyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{25}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \text{---} CO \text{---} CH$
 $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 212—214°; sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in heißem Äther und Ligroin (SCH., B. 47, 1549; Ж. 47, 661).

1-p-Tolyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{25}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \text{---} CO \text{---} CH$
 $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 202—203°; sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in heißem Ligroin und Äther (SCH., B. 47, 1549; Ж. 47, 661).

1-Benzyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{25}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \text{---} CO \text{---} CH$
 $OC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 172—173°; sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Ligroin und Äther (SCH., B. 47, 1548; Ж. 47, 660).

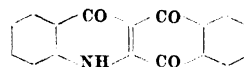
1- β -Phenäthyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{26}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \text{---} CO \text{---} CH$
 $OC \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 150° bis 150,5°; sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in heißem Alkohol und Äther, sehr schwer in heißem Ligroin (SCH., B. 47, 1549; Ж. 47, 660).

2. 3-Oxo-2-[acetyl-benzoyl-methylen]-indolin, 2-[Acetyl-benzoyl-methylen]-indoxyzyl $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C:C \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. B. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Isatin- α -anil und Benzoylaceton in Essigsäureanhydrid (HERZOG, JOLLES, B. 48, 1578). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181°. Schwer löslich in Alkalilaugen. — Gibt beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ eine gelbbraune Küpe, die an der Luft rot wird. — Löst sich in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe, die allmählich in Blaugrün, beim Erwärmen in Violett umschlägt.

8. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_3N$.Trioxo-Verbindungen $C_{17}H_9O_3N$.

1. **2-[1.3-Dioxo-hydrindyliden-(2)]-indoxyl, [3-Oxo-inden-(2)]-indol-(2)]-indigo** $C_{17}H_9O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C : C \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > C_6H_4$. B. Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 1.3-Dioxo-hydrinden und Isatin- α -anil in Xylol (FELIX, FRIEDLAENDER, *M.* 31, 61). — Braunviolette, bronzeglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Sublimiert unter geringer Zersetzung in Nadeln. Löslich in Eisessig mit blauer Farbe, sehr schwer in niedrigsiedenden Lösungsmitteln; löslich in verdünnter kalter Kalilauge mit braungelber Farbe. Lichtabsorption einer Lösung: F., F. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge Anthranilsäure und Indandion-(1.3)-aldehyd-(2). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, die beim Erwärmen in Rotviolett übergeht.

2. **2.3-Phthalyl-chinolon-(4)** $C_{17}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxy-2.3-phthalyl-chinolin, S. 474.

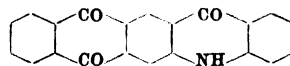
9. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_3N$.

2-Oxo-3.3-dibenzoyl-indolin, 3.3-Dibenzoyl-oxindol $C_{22}H_{15}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO} \cdot C_6H_5)_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ bzw. desmotrope Form.

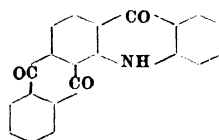
1.3.3-Tribenzoyl-oxindol $C_{29}H_{19}O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO} \cdot C_6H_5)_2 \\ \text{N}(\text{CO} \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > \text{CO}$. B. In geringer Menge aus Oxindol-natrium und Benzoylchlorid in Benzol bei 40° (HELLER, *B.* 49, 2777). — Bläßgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 172—173°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Benzol, Aceton und Essigester mit blaßgelber Farbe. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

10. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_3N$.1. Trioxo-Verbindungen $C_{21}H_{11}O_3N$.

1. **2.3-Phthalyl-acridon, Anthrachinon-2.3(N)-1'.2'(N)-benzol-acridon, Anthrachinon-2.3-acridon** $C_{21}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Man kocht 3-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2) in Toluol mit Phosphorpentachlorid und erhitzt das erhaltene Säurechlorid mit Nitrobenzol zum Sieden (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* 47, 563). — Gelbrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 440°. Sehr schwer löslich in siedendem Nitrobenzol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe. — Färbt Baumwolle aus gelbbrauner Küpe braungelb.



2. **3.4-Phthalyl-acridon, Anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon, Anthrachinon-2.1-acridon** $C_{21}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1-[2-Carboxy-anilino]-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure auf 100—110° (ULLMANN, *B.* 43, 538; U., OCHSNER, *A.* 381, 6). Aus 1-[2-Carboxymethoxy-anilino]-anthrachinon beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder durch längeres Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ und verd. Natronlauge auf 40—50° bei nachfolgendem Einleiten von Luft (U., Dootson, *B.* 51, 13). Aus dem (nicht näher beschriebenen) Chlorid des 1-[2-Carboxy-anilino]-anthrachinons beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Benzol (U., D.R.P. 221853; *C.* 1910 I, 2039; *Frdl.* 10, 703) oder beim Erhitzen mit Nitrobenzol (U., O.). Durch Erhitzen von 1-[2-Cyan-anilino]-anthrachinon mit 95%iger Schwefelsäure auf 120—130° (SCHAARSCHMIDT, *A.* 405, 119). Aus 1-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (U., BINCER, *B.* 49, 748; vgl. a. BAYER & Co., D.R.P. 262469; *C.* 1913 II, 553; *Frdl.* 11, 687). Aus 1-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid beim Erhitzen für sich auf 150—160°, beim Erhitzen



in Trichlorbenzol auf 200°, beim Erwärmen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Natronlauge auf 70° und nachfolgenden Durchleiten von Luft (BASF, D.R.P. 237237; *C.* 1911 II, 736; *Frdl.* 10, 710) oder beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Benzol (BASF, D.R.P. 237236; *C.* 1911 II, 735; *Frdl.* 10, 708). 3.4-Phthalyl-acridon entsteht bei mehrstündigem Kochen von 1-Chlor-anthra-chinon mit Isatin, Natriumacetat und Cuprochlorid in Nitrobenzol (B. & Co., D.R.P. 236407; *C.* 1911 II, 324; *Frdl.* 10, 632; vgl. a. B. & Co., D.R.P. 285771; *C.* 1915 II, 510; *Frdl.* 12, 257). Aus N- α -Anthrachinonyl-isatin bei kurzem Kochen mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol oder bei längerem Kochen mit sehr verd. Natronlauge (B. & Co., D.R.P. 286095; *C.* 1915 II, 568; *Frdl.* 12, 471). — Violette Nadeln (aus Anilin oder Nitrobenzol). F: 381° (U., B.). Leicht löslich in siedendem Pyridin und siedendem Phenol, sehr schwer in siedendem Eisessig mit roter Farbe, in siedendem Nitrobenzol und siedendem Anilin mit violettroter Farbe, unlöslich in Ligroin, Alkohol, Äther und Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (U., O.). — Liefert beim Erwärmen mit Sulfurylchlorid und Chlorjod in Nitrobenzol auf dem Wasserbad ein Trichlorderivat (S. 445) (BASF, D.R.P. 258561, 263078; *C.* 1913 I, 1557; II, 732; *Frdl.* 11, 672, 674). Chlorierung mit Sulfurylchlorid in Chlorbenzol bei 100–120°: BASF, D.R.P. 258561; vgl. a. D.R.P. 253090, 254096; *C.* 1912 II, 1887; 1913 I, 86; *Frdl.* 11, 673, 674. Gibt bei Behandlung mit Brom 7-Brom-3.4-phthalyl-acridon (S. 446) und ein nicht näher untersuchtes Dibrom-3.4-phthalyl-acridon (U., O., A. 381, 8; AGFA, D.R.P. 233038; *C.* 1911 I, 1166; *Frdl.* 10, 704). — Färbt Baumwolle aus bläuvioletter Küpe bläulichrot (U., O.).

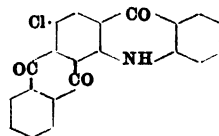
3.4-Phthalyl-acridon-anil-(9), 9-Phenylimino-3.4-phthalyl-acridan $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$. B. Bei 2-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen von 2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd und Anilin in Nitrobenzol bei Gegenwart von etwas Mercurisulfat (KALISCHER, MAYER, *B.* 49, 1999). Man erhitzt 1 Mol 3.4-Phthalyl-acridon mit 1,5 Mol Phosphorpentachlorid und Nitrobenzol 1 Stunde auf 150° und setzt das Reaktionsprodukt mit überschüssigem Anilin um (K., M., *B.* 49, 1999). Beim Erhitzen von 1 Mol 2-Amino-benzaldehyd-anil mit 1 Mol 1-Chlor-anthra-chinon, 0,5 Mol wasserfreiem Natriumcarbonat und etwas Kupferpulver in Nitrobenzol (K., M., *B.* 49, 1996, 2000). — Kupferglänzende Krystalle (aus Nitrobenzol). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure und Eisessig 3.4-Phthalyl-acridon. — Färbt aus rotvioletter Küpe Baumwolle blau.

3.4-Phthalyl-acridon-[anthrachinonyl-(1)-imid]-(9), 9-[Anthrachinonyl-(1)-imino]-3.4-phthalyl-acridan $\text{C}_{35}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$. B. Beim Erhitzen von 2 Mol 1-Amino-anthra-chinon mit 1 Mol 2-Chlor-benzaldehyd, 0,5 Mol wasserfreiem Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Nitrobenzol auf 210° (KALISCHER, MAYER, *B.* 49, 1997). Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von 2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd mit 1-Amino-anthra-chinon und etwas Quecksilbersulfat in Nitrobenzol (K., M.). — Schwarzviolette Nadeln (aus Chlorbenzol). Schwer löslich in Chlorbenzol mit violetter Farbe. — Liefert beim Erhitzen 1-Amino-anthra-chinon und die Verbindung $\text{C}_{35}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ (s. u.). Gibt beim Kochen mit Eisessig + konz. Salzsäure 1-Amino-anthra-chinon und 3.4-Phthalyl-acridon. — Färbt Baumwolle aus dunkelgrüner Küpe violett. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Verbindung $\text{C}_{41}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$. Zur Konstitution vgl. MAYER, STEIN, *B.* 50, 1311. — B. Beim Erhitzen von 1-Amino-anthra-chinon mit 2-Chlor-benzaldehyd, Kaliumacetat und Kupferchlorür in Naphthalin auf 225–230° (CASSELLA & Co., D.R.P. 280711; *C.* 1915 I, 75; *Frdl.* 12, 474; KALISCHER, MAYER, *B.* 49, 2000). Beim Erhitzen von 9-[Anthrachinonyl-(1)-imino]-3.4-phthalyl-acridan (s. o.) (K., M., *B.* 49, 1998). — Schwarzblaues Pulver (aus Chinolin). Sehr schwer löslich mit blaugrüner Farbe in Nitrobenzol, Anilin (C. & Co.) und konz. Schwefelsäure (C. & Co.; K., M.). — Färbt Baumwolle aus violettroter Küpe blaugrün (C. & Co.; K., M.).

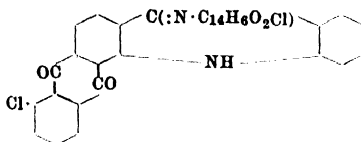
3.4-Phthalyl-acridon-[anthrachinonyl-(2)-imid]-(9), 9-[Anthrachinonyl-(2)-imino]-3.4-phthalyl-acridan $\text{C}_{35}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$. B. Bei 2-stdg. Kochen von 2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd mit 2-Amino-anthra-chinon und etwas Quecksilbersulfat in Nitrobenzol (KALISCHER, MAYER, *B.* 49, 1999). — Aus Nitrobenzol umgelöst. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

2-Chlor-3.4-phthalyl-acridon, 4-Chlor-anthra-chinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}$, s. nebenstehende Formel. B. Man kocht 2-[4-Chlor-anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid und Benzol und erwärmt das Reaktionsgemisch mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad oder kocht das entstandene Chlorid mit Nitrobenzol (ULLMANN, BILLIG, *A.* 381,

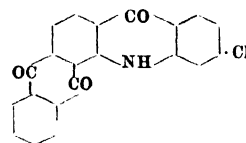


22; vgl. a. U., B. 43, 538). — Violette Nadeln (aus Pyridin). F: 267° (korr.); unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in siedendem Toluol, schwer in siedendem Eisessig, löslich in siedendem Anilin und in 10 Tln. siedendem Pyridin mit roter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (U., B.). — Liefert beim Erhitzen mit p-Toluolsulfamid in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferacetat und Kaliumacetat 4-p-Toluolsulfamino-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon (U., B.); reagiert analog mit p-Toluidin und 1-Amino-anthrachinon (U., B.; U.). — Färbt aus kirschroter Küpe Baumwolle rotviolett (U., B.).

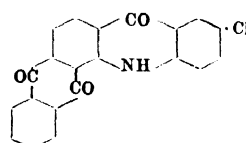
5-Chlor-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon [5-chlor-anthrachinonyl-(1)-imid] $C_{28}H_{16}O_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2-[5-Chlor-anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd mit 5-Chlor-1-amino-anthrachinon und Quecksilbersulfat in Nitrobenzol (MAYER, LEVY, B. 52, 1650). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Nitrobenzol).



6-Chlor-3.4-phthalyl-acridon, 4'-Chlor-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{10}O_4NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von [2.4-Dichlor-phenyl]-[1-chlor-anthrachinonyl-(2)]-keton mit p-Toluolsulfamid, Natriumacetat und Kupferoxyd in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 272297; C. 1914 I, 1387; *Frdd.* 11, 669). Man setzt 4-Chlor-2-amino-benzoesäure mit 1-Chlor-anthrachinon um und behandelt die entstandene (nicht näher beschriebene) 4-Chlor-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure mit Chlorsulfonsäure bei 25° (Höcherster Farbw., D. R. P. 245875; C. 1912 I, 1524; *Frdd.* 10, 719). — Gelbrote Krystalle (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich oder unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln (H. F.). — Färbt Baumwolle aus rotvioletter Küpe gelbrot (H. F.).

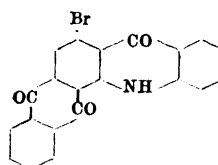


7-Chlor-3.4-phthalyl-acridon, 5'-Chlor-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{10}O_4NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-Anilino-2-methyl-anthrachinon beim Erhitzen mit Sulfurylchlorid und Trichlorbenzol auf 160—170° (BASF, D. R. P. 283724; C. 1915 I, 1103; *Frdd.* 12, 474) oder beim Behandeln der Lösung in Trichlorbenzol mit Chlor bei 150—170° (BASF, D. R. P. 272296; C. 1914 I, 1473; *Frdd.* 11, 668). Aus 1-o-Toluidino-anthrachinon beim Erhitzen mit Sulfurylchlorid in Trichlorbenzol auf 160—170° (BASF, D. R. P. 283724) oder beim Behandeln der Lösung in Trichlorbenzol mit Chlor bei 160—170° (BASF, D. R. P. 275671; C. 1914 II, 100; *Frdd.* 12, 472). Man erhitzt 1-[4-Chlor-anilino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Acetanhydrid und Nitrobenzol auf 95—100°, versetzt das abgekühlte Reaktionsgemisch mit konz. Schwefelsäure und erhitzt weiter auf 95—100° (BASF, D. R. P. 248170; C. 1912 II, 216; *Frdd.* 11, 666; vgl. a. BASF, D. R. P. 237236; C. 1911 II, 735; *Frdd.* 10, 709; BAYER & Co., D. R. P. 262469; C. 1913 II, 553; *Frdd.* 11, 688). — Braunrote Blättchen. Löslich in Nitrobenzol mit blauerer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit orange-roter Farbe (BASF, D. R. P. 272296). — Färbt Baumwolle aus violettbrauner Küpe bläulichrot (BASF, D. R. P. 272296).

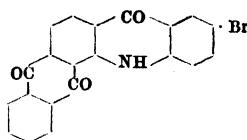


x.x.x-Trichlor-3.4-phthalyl-acridon $C_{21}H_6O_4NCl_3$. B. Beim Erwärmen von 3.4-Phthalyl-acridon mit Sulfurylchlorid und Chlorjod in Nitrobenzol auf dem Wasserbad (BASF, D. R. P. 258561, 263078; C. 1913 I, 1557; II, 732; *Frdd.* 11, 672, 674). — Überführung in andere Küpenfarbstoffe durch Kochen mit Kupferoxyd und Natriumacetat in Nitrobenzol oder mit Kupferverbindungen und Dimethylanilin: BASF, D. R. P. 263078. — Färbt Baumwolle aus der Küpe rotviolett (BASF, D. R. P. 258561).

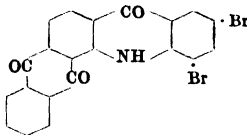
1-Brom-3.4-phthalyl-acridon, 3-Brom-anthrachinon-2.1(N)-1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{10}O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Man kocht 2-[3-Brom-anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid in Toluol und erhitzt das entstandene Säurechlorid mit Nitrobenzol (ULLMANN, EISER, B. 49, 2160). — Rotviolette Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 303°. Fast unlöslich in Ligroin, Äther und Alkohol, sehr schwer löslich in Toluol und Essigsäure mit rotvioletter Farbe, löslich in heißem Pyridin, leicht löslich in heißem Nitrobenzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Färbt aus violetter Küpe Baumwolle violett.



7-Brom-3,4-phthalyl-acridon, 5'-Brom-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{10}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3,4-Phthalyl-acridon mit Brom in Nitrobenzol (ULLMANN, OCHSNER, A. 381, 8) bei Gegenwart einer geringen Menge Jod (AGFA, D. R. P. 233038; C. 1911 I, 1166; *Frdl.* 10, 704; vgl. s. BASF, D. R. P. 253090; C. 1912 II, 1887; *Frdl.* 11, 673). — Rote Nadeln. *F.*: 339° (korr.); leicht löslich in Nitrobenzol und Pyridin mit weinroter Farbe, sehr schwer in siedendem Eisessig, unlöslich in Alkohol und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe (U., O.). — Liefert beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon, Soda und Kupferpulver in Nitrobenzol 5'-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon (Syst. No. 3427) (AGFA, D. R. P. 236441; C. 1911 II, 323; *Frdl.* 10, 705); reagiert analog mit Benzamid (AGFA, D. R. P. 238978; C. 1911 II, 1287; *Frdl.* 10, 707). — Sulfat. Rotgelb (BASF).

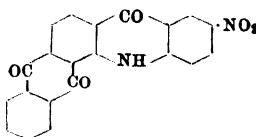


5,7-Dibrom-3,4-phthalyl-acridon, 3',5'-Dibrom-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{21}H_8O_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3,5-Dibrom-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäuremethylester mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge und Einleiten von Luft in das Reaktionsgemisch (BASF, D. R. P. 246966; C. 1912 I, 1937; *Frdl.* 10, 725). — Blaurote Nadeln (aus hochsiedenden Lösungsmitteln). Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe. — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe rot.

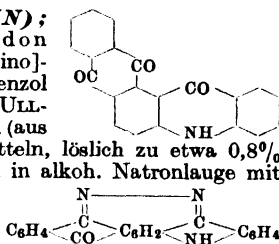


1,x-Dibrom-3,4-phthalyl-acridon, 3,x-Dibrom-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{21}H_8O_3NBr_2$. *B.* Beim Kochen von 1-Brom-3,4-phthalyl-acridon mit Brom in Nitrobenzol (ULLMANN, EISER, B. 49, 2161). — Violettrote Nadeln. *F.*: 298°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

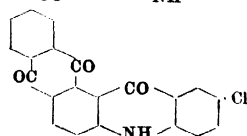
7-Nitro-3,4-phthalyl-acridon, 5'-Nitro-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3,4-Phthalyl-acridon mit Salpeterschwefelsäure bei 0–5° (AGFA, D. R. P. 238977; C. 1911 II, 1286; *Frdl.* 10, 706). — Orangelgelbe Flocken. Schmilzt oberhalb 300°. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfid in Wasser bei 90–100° 7-Amino-3,4-phthalyl-acridon.



3. 1,2-Phthalyl-acridon, Anthrachinon-1.2-acridon; 1'.2'(N)-benzol-acridon, Anthrachinon-1.2-acridon $C_{21}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[2-Carboxy-anilino]-anthrachinon beim Kochen mit Phosphorpentachlorid und Benzol und Erwärmen des Reaktionsgemischs mit Aluminiumchlorid (ULLMANN, SONE, A. 380, 340; U., B. 43, 538). — Orangerote Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich zu etwa 0,8% in siedendem Pyridin und siedendem Nitrobenzol; leicht löslich in alkoh. Natronlauge mit violetter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe (U., S.). — Beim Kochen mit Hydrazinhydrat und Pyridin entsteht das Azin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3887) (U., S.).

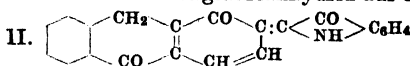
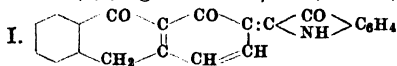


7-Chlor-1,2-phthalyl-acridon, 5'-Chlor-anthrachinon-1.2(N);1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{10}O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[4-Chlor-anilino]-1-cyan-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure auf 120–140° (SCHAARSCHMIDT, A. 405, 118). — Orangebraunes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). — Färbt Baumwolle aus roter Küpe schwach gelborange.



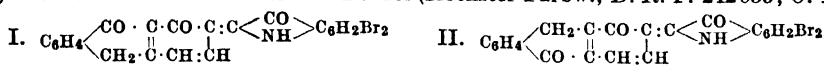
2. Trioxo-Verbindungen $C_{22}H_{13}O_3N$.

1. 1.9(oder 1.10)-Dioxo-2-[3-oxo-indolinylden-(2)]-1.2.9.10-tetrahydro-anthracen $C_{22}H_{13}O_3N$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen von 1(oder 4)-Oxy-anthranol(9) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 577) mit Isatin- α -anil und Essigsäureanhydrid auf dem



Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 242053; C. 1912 I, 305; *Frdl.* 10, 532). — Dunkelblaues krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, löslich in Xylol, Phenol und Nitrobenzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; färbt aus gelber Küpe blau (H. F.). — Findet unter dem Namen Algolblau 3 GN (früher Helindonblau 3 GN) Verwendung als Farbstoff (Schultz, Tab. 7. Aufl., No. 1331).

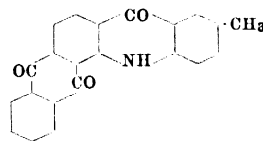
1.9 (oder 1.10)-Dioxo-2-[5.7-dibrom-3-oxo-indolinylden-(2)]-1.2.9.10-tetrahydro-anthracen $C_{22}H_{11}O_3NBr_2$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen von 1(oder 4)-Oxy-anthra-nol-(9) mit 5.7-Dibrom-isatinchlorid in Benzol (Höchstler Farbw., D. R. P. 242053; *C.* 1912 I,



305; *Frdl.* 10, 532). — Dunkelblau, krystallinisch. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, löslich in Xylol, Phenol und Nitrobenzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot. — Färbt aus gelber Küpe blau.

2. 7-Methyl-3.4-phthalyl-acridon, 5'-Methyl-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon

$C_{25}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 1-p-Toluidino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid und Benzol auf 60°, versetzt das Reaktionsgemisch mit Aluminiumchlorid und erwärmt kurze Zeit auf 50° (BASF, D. R. P. 237236; *C.* 1911 II, 735; *Frdl.* 10, 708). Beim Erhitzen von 1- α -Anthrachinonyl-5-methyl-isatin mit konz. Schwefelsäure auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 286095; *C.* 1915 II, 568; *Frdl.* 12, 471). — Metallisch glänzende violette Krystalle (aus Nitrobenzol oder Chinolin). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichrot bis bräunlichrot (BASF). — Färbt Baumwolle aus bläulichroter Küpe violett (BASF).

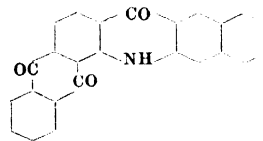


11. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-37}O_3N$.

Trioxo-Verbindungen $C_{25}H_{13}O_3N$.

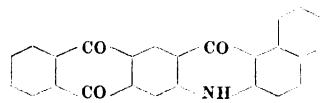
1. 5.6-Phthalyl-2.3-benzo-acridon, Anthrachinon-2.1(N); 2'.3'(N)-naphthalin-acridon $C_{25}H_{13}O_3N$, s. neben-

stehende Formel. *B.* Bei längerem Erwärmen von 3-[Anthrachinonyl-(1-amino)-naphthoesäure-(2)-methylester mit $Na_2S_2O_4$ und verd. Natronlauge unter Luftausschluß auf 40—50° und nachfolgendem Durchleiten von Luft durch das Reaktionsgemisch (ULLMANN, DOOTSON, *B.* 51, 24). — Dunkelviolette Nadelchen (aus Nitrobenzol). *F.*: ca. 360°. Spurenweise löslich in Eisessig und Toluol mit violetter Farbe, sehr schwer löslich in Nitrobenzol und Pyridin mit bläuvioletter Farbe, unlöslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln. — Färbt Baumwolle aus grüner Küpe bläuviolett.



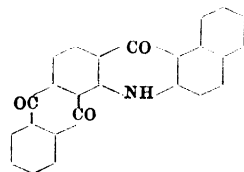
2. 6.7-Phthalyl-1.2-benzo-acridon, Anthrachinon-2.3(N); 1'.2'(N)-naphthalin-acridon

$C_{25}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3- β -Naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid in Toluol und Kochen des entstandenen Chlorids mit Nitrobenzol (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* 47, 564). — Gelblichrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in heißem Alkohol, Toluol und Eisessig, schwer löslich in Pyridin, löslich in Nitrobenzol mit roter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Färbt aus grüngelber Küpe Baumwolle orangeblau.



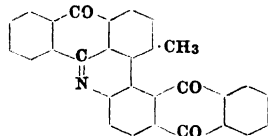
3. 5.6-Phthalyl-1.2-benzo-acridon, Anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-naphthalin-acridon $C_{25}H_{13}O_3N$, s. neben-

stehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1- β -Naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) in Nitrobenzol mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid auf 100—120° (ULLMANN, BINGER, *B.* 49, 749). Aus 1- β -Naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid beim Erhitzen auf 120°, beim Kochen mit Xylol (BASF, D. R. P. 237237; *C.* 1911 II, 736; *Frdl.* 10, 710) oder beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol auf 40—50° (BASF, D. R. P. 237236; *C.* 1911 II, 735; *Frdl.* 10, 708). Aus 1-[β -Naphthyl-acetyl-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen auf 180—185°, beim Kochen mit Trichlorbenzol oder beim Erwärmen der Lösung in Nitrobenzol mit konz. Schwefelsäure auf 90—95° (BASF, D. R. P. 248170; *C.* 1912 II, 216; *Frdl.* 11, 666). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). *F.*: 405°; ziemlich schwer löslich in Nitrobenzol und Anilin, sehr schwer in Pyridin, unlöslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (U., B.). — Färbt aus violettroter Küpe die Faser rot (U., B.). — Überführung in halogenhaltige Küpenfarbstoffe: BASF, D. R. P. 242063; *C.* 1912 I, 302; *Frdl.* 10, 715. — Findet als Farbstoff Verwendung unter dem Namen Indanthrenrot RK (vgl. *Schultz*, *Tab.* 7. Aufl., No. 1258).



12. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-43}O_3N$.

5-Methyl-1.8(CO)-benzoylen-[anthrachinono-2'.1':3.4-isochinolin], 5-Methyl-3.4-phthalyl-8(CO).9-benzoylen-phenanthridin $C_{25}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von 1-Chlor-2-benzalamino-anthrachinon mit 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon und Kupferpulver in Naphthalin



und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure (SCHOLL, DISCHENDORFER, *B.* 51, 446; vgl. a. SCH., D. R. P. 307399; *C.* 1918 II, 495; *Frdl.* 13, 418). — Goldgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 450°. Schwer löslich in heißem Pyridin, leichter in Anilin und Chinolin; löslich in ca. 1000 Tln. kaltem und ca. 50 Tln. siedendem Nitrobenzol; leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Liefert beim Erhitzen auf 360–380°, beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160–170° oder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Oxydieren mit Luft oder Salpetersäure Pyranthridon (*S.* 432). Gibt in Wasserstoff-Atmosphäre beim Erwärmen mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung auf 30–40° eine rote Küpe, die 9'.10'-Dioxy-5-methyl-1.8(CO)-benzoylen-[anthraceno-2'.1':3.4-isochinolin] enthält, beim Erhitzen mit $Na_2S_2O_4$ und überschüssiger Natronlauge auf höhere Temperatur eine violettblaue Küpe, die 9'.10'-Dioxy-5-methyl-1.8(CO)-benzoylen-1.2-dihydro-[anthraceno-2'.1':3.4-isochinolin] enthält; beide Reduktionsprodukte werden als Bis-[4-brom-benzoate] (*S.* 475, 476) isoliert. An der Luft geht die violettblaue Küpe rasch in die rote über, während diese den Farbstoff langsamer regeneriert; aus beiden Küpen wird Baumwolle gelb gefärbt.

D. Tetraoxo-Verbindungen.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_4N$.

2.4.5-Trioxo-3-acetyl-pyrrolidin $C_6H_7O_4N$ = $\begin{array}{c} OC-CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ bzw. desmotrope Formen.

1-Methyl-2.4.5-trioxo-3-acetyl-pyrrolidin $C_7H_9O_4N$ = $\begin{array}{c} OC-CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot CO \end{array}$

bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von neutralem Kaliumoxalat auf die Dimethylsulfat-Verbindung des 5-Methyl-isoxazols in Wasser bei Zimmertemperatur erst bei 0°, schließlich bei 50° (MUMM, BERGELL, *B.* 45, 3153; *M.*, *A.* 411, 248). — Prismen (aus Benzol). *F.*: 120° bis 124°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei kurzem Kochen mit wenig Wasser Mellitsäure-tris-methylimid (*Syst.* No. 3889). — Gibt mit Ferrichlorid eine schwache Rotfärbung. — $KC_7H_7O_4N$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich oder unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$.

2.4.5-Trioxo-3-benzoyl-pyrrolidin $C_{11}H_7O_4N$ = $\begin{array}{c} OC-CH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$

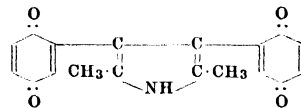
1-Methyl-2.4.5-trioxo-3-benzoyl-pyrrolidin $C_{12}H_9O_4N$ = $\begin{array}{c} OC-CH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot CO \end{array}$

B. Durch Einw. von neutralem Kaliumoxalat auf die Dimethylsulfat-Verbindung des 5-Phenyl-isoxazols in Wasser in der Kälte (MUMM, BERGELL, *B.* 45, 3152). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 107°. — Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung. — $KC_{12}H_9O_4N + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 175°. — Verbindung mit Phenylhydrazin $C_{11}H_7O_4N + C_6H_5N_2$. *B.* Aus den Komponenten in 50%iger Essigsäure bei Zimmertemperatur (*M.*, *B.*). Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 143° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. Geht beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure in das Monophenylhydrazon (s. u.) über. Gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

Monophenylhydrazon $C_{12}H_{15}O_3N_2 = CH_3 \cdot NC_6H_5 \cdot H_2O_3 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Prismen. *F.*: 165° (*M.*, *B.*, *B.* 45, 3153).

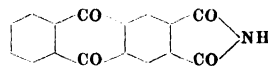
3. Tetraoxo-Verbindungen $C_n H_{2n-23} O_4 N$.2.5-Dimethyl-3.4-dichinonyl-pyrrol $C_{16} H_{13} O_4 N$,

s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4 Mol Chinon und 1 Mol 2.5-Dimethyl-pyrrol in Alkohol bei 30° (MÖHLAU, REDLICH, *B.* 44, 3615). — Schwarzes Krystallpulver (aus wäbr. Pyridin). Sehr leicht löslich in Pyridin und Eisessig, sehr schwer in anderen organischen Lösungsmitteln; schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

4. Tetraoxo-Verbindungen $C_n H_{2n-25} O_4 N$.Tetraoxo-Verbindungen $C_{16} H_7 O_4 N$.

1. Anthrachinon - dicarbonsäure - (2.3) - imid

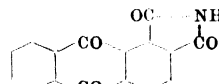
$C_{16} H_7 O_4 N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid beim Erhitzen mit Ammonium-rhodanid auf 150—160° oder mit Harnstoff auf 140—180° (WILLGERODT, MAFFEZZOLI, *J. pr.* [2] 82, 209). — Braune Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht unterhalb 360°. Leicht löslich in Nitrobenzol und Pyridin, löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Chloroform und Benzol. — Liefert beim Behandeln mit verd. Natronlauge bei 40—50° Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-monoamid, bei Siedetemperatur Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3). — Kaliumverbindung. *B.* Aus Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-imid und Kaliumhydroxyd in Amylalkohol oder in Pyridin + Alkohol (W., M., *J. pr.* [2] 82, 218). Graubraunes Pulver. Wird durch Wasser bei 40—50° in das Kaliumsalz des Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-monoamids übergeführt.

N - Carbäthoxymethyl - anthrachinon - dicarbonsäure - (2.3) - imid $C_{20} H_{13} O_6 N$ =

$C_6 H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} C_6 H_2 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Kaliumverbindung des Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-imids mit Chloressigsäureäthylester auf 150—160° (WILLGERODT, MAFFEZZOLI, *J. pr.* [2] 82, 218). — Blättchen (aus Eisessig). F: 241—242°. Sehr leicht löslich in Eisessig, löslich in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge auf 40—50° Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-mono-carboxymethylamid.

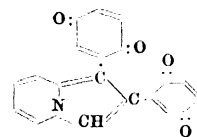
2. Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2)-imid $C_{16} H_7 O_4 N$,

s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid beim Behandeln mit gasförmigem Ammoniak bei 225—230° oder beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 250° (SCHOLL, SCHWINGER, *B.* 44, 2998). — Gelbe, sublimierbare Nadeln (aus Eisessig). F: 293° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Pyridin, löslich in siedendem Eisessig und Nitrobenzol, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Aceton, fast unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in siedender verdünnter Natronlauge; leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Verhalten gegen $Na_2 S_2 O_4$ in alkal. Lösung: SCH., SCH.

5. Tetraoxo-Verbindungen $C_n H_{2n-29} O_4 N$.

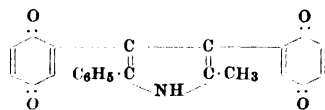
2.3-Dichinonyl-pyrrocolin, 2.3-Dichinonyl-indolizin,

„2.3-Dichinonyl-pyrindol“ $C_{20} H_{11} O_4 N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4 Mol Chinon und 1 Mol Pyrrocolin (S. 120) in Alkohol bei Zimmertemperatur (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* 46, 1080). — Tiefblaue Krystalle (aus wäbr. Pyridin). Schmilzt nicht bis 350°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Pyridin.

6. Tetraoxo-Verbindungen $C_n H_{2n-31} O_4 N$.

2-Methyl-5-phenyl-3.4-dichinonyl-pyrrol

$C_{23} H_{15} O_4 N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4 Mol Chinon mit 1 Mol 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol in Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* 44, 3615). — Braunschwarze Flocken (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen.



ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Pyridin, löslich in warmem Alkohol und Aceton mit dunkelrotvioletter Farbe, unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrotviolett.

7. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-43}O_4N$.

Tetraoxo-Verbindungen $C_{28}H_{13}O_4N$.

1. **2,3; 6,7-Diphthalyl-carbazol** $C_{28}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 3,6-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol mit konz. Schwefelsäure auf 90–100° (SCHOLL, NROVIUS, *B.* **44**, 1252). — Goldgelbe Nadeln (aus Chinolin). Zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur langsam, ist bei 450° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln, am besten in Pyridin und Chinolin. In konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löslich. — Gibt mit $Na_2S_2O_4$ eine dunkelbraune Küpe.



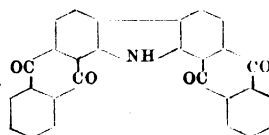
9-Methyl-2,3; 6,7-diphthalyl-carbazol $C_{29}H_{15}O_4N$ =

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N(CH_3) \\ \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagdown CO \\ \diagup CO \end{smallmatrix} C_6H_4$. B. Beim Erwärmen von 9-Methyl-3,6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol mit konz. Schwefelsäure auf 105° (EHRENREICH, *M.* **32**, 1113). — Rötlichgelbe Tafeln (aus Chinolin). Schmilzt nicht bis 400°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Die blauviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Versetzen mit Salpetersäure orange.

9-Äthyl-2,3; 6,7-diphthalyl-carbazol $C_{30}H_{17}O_4N$ =

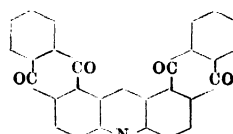
$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N(C_2H_5) \\ \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagdown CO \\ \diagup CO \end{smallmatrix} C_6H_4$. B. Beim Erhitzen von 9-Äthyl-3,6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol mit konz. Schwefelsäure auf ca. 100° (COPISAROW, WEIZMANN, *Soc.* **107**, 885; CASSELLA & Co., D. R. P. 261495; *C.* **1913** II, 396; *Frdl.* **11**, 621). — Gelblichgraue Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 300° (Co., W.). Löslich in Nitrobenzol und Pyridin, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (Co., W.; CA. & Co.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett (Co., W.; CA. & Co.). — Färbt aus brauner Küpe Baumwolle gelb (CA. & Co.).

2. **1,2; 7,8-Diphthalyl-carbazol** $C_{28}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Man erhitzt Di-[anthrachinonyl-(1)]-amin mit Aluminiumchlorid auf 220° und behandelt den entstandenen Küpenfarbstoff mit Natriumhypochlorit-Lösung bei 80° (Höchster Farbwr., D. R. P. 240080, 251021, 267833; *C.* **1911** II, 1623; **1912** II, 1245; **1914** I, 91; *Frdl.* **10**, 639; **11**, 616, 619). Aus [Anthrachinonyl-(1)]-[2-brom-anthrachinonyl-(1)]-amin beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 250° oder beim Kochen mit Kaliumacetat, Cuprojodid und Naphthalin (H. F., D. R. P. 267522; *C.* **1914** I, 90; *Frdl.* **11**, 620). Aus 1,1'-Diamino-dianthrachinonyl-(2,2') beim Kochen mit konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 300–360° (H. F., D. R. P. 267833; *C.* **1914** I, 91; *Frdl.* **11**, 619). — Orangegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder Chinolin). Zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter teilweiser Sublimation; sehr schwer löslich in heißen indifferenten Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe (H. F., D. R. P. 251021). — Färbt Baumwolle aus roter Küpe gelb (H. F., D. R. P. 251021).



8. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-45}O_4N$.

1,2; 7,8-Diphthalyl-acridin $C_{30}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von [Dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':7.8-acridin] mit Chromtrioxyd und Eisessig (ULLMANN, ÜRMÉNYI, *B.* **45**, 2268). — Metallisch glänzende, orangefarbene Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 440°. Sehr schwer löslich in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin, sonst unlöslich. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die Lösung in heißem Nitrobenzol wird bei Zusatz von Überchlorsäure. Pikrinsäure oder Dimethylsulfat rot. — Die blaue Küpe färbt Baumwolle rot.

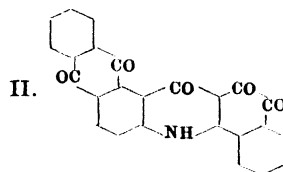
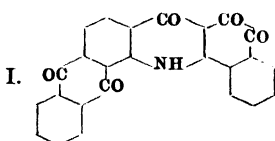


E. Pentaoxo-Verbindungen.

1. Pentaoxo-Verbindungen $C_n H_{2n-39} O_5 N$.

Pentaoxo-Verbindungen $C_{25} H_{11} O_5 N$.

1. **1.2-Dioxo-5.6-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridon** $C_{25} H_{11} O_5 N$, Formel I, ist desmotrop mit 9-Oxy-1.2-dioxo-5.6-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridin, S. 482.

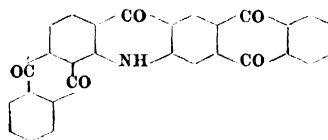


2. **1.2-Dioxo-7.8-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridon** $C_{25} H_{11} O_5 N$, Formel II, ist desmotrop mit 9-Oxy-1.2-dioxo-7.8-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridin, S. 482.

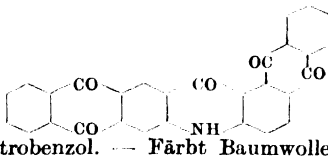
2. Pentaoxo-Verbindungen $C_n H_{2n-45} O_5 N$.

1. Pentaoxo-Verbindungen $C_{29} H_{13} O_5 N$.

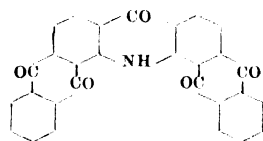
1. **2.3;5.6-Diphthalyl-acridon, 2.1(N); 2'.3'(N)-Dianthrachinon - acridon** $C_{29} H_{13} O_5 N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 3-[Anthrachinonyl-(1-amino)-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester mit konz. Schwefelsäure auf 150° (ÜLLMANN, DASGUPTA, B. 47, 565). — Rotbraune Nadeln (aus konz. Schwefelsäure). Schmilzt nicht bis 440°. Schwer löslich in Nitrobenzol und Pyridin, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Färbt aus violettbrauner Küpe Baumwolle orange.



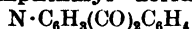
2. **1.2;6.7-Diphthalyl-acridon, 1.2(N); 2'.3'(N)-Dianthrachinon - acridon** $C_{29} H_{13} O_5 N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von [Anthrachinonyl-(2)]-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)]-amin mit konzentrierter Schwefelsäure auf 160–170° (SCHAARSCHMIDT, A. 405, 123; D. R. P. 269800; C. 1914 I, 720; Frdl. 11, 670). — Braungelbes Pulver. Sehr schwer löslich in siedendem Nitrobenzol. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe orange.



3. **3.4;5.6-Diphthalyl-acridon, 2.1(N); 2'.1'(N)-Di-anthrachinon-acridon** $C_{29} H_{13} O_5 N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-[Anthrachinonyl-(1-amino)-anthrachinon-carbonsäure-(2)] beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (BASF, D. R. P. 268219; C. 1914 I, 203; Frdl. 11, 665). Entsteht nach ECKERT, HALLA (M. 35, 761) auch beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 1-Chlor-anthrachinon, Cuprochlorid und Natriumacetat in Nitrobenzol; über den Verlauf dieser Reaktion vgl. jedoch SCHAARSCHMIDT, A. 405, 100; B. 50, 164; BASF.

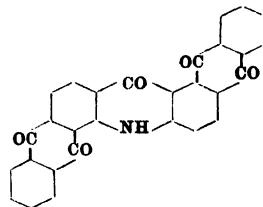


3.4;5.6-Diphthalyl-acridon-[anthrachinonyl-(1-imid), 9-[Anthrachinonyl-(1-imino)-3.4;5.6-diphthalyl-acridon $C_{43} H_{20} O_6 N_2$ =

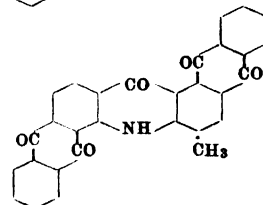


$C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} C_6H_2 \begin{smallmatrix} C \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C_6H_2 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} C_6H_4$ B. Beim Kochen von 1-[Anthrachinonyl-(1-amino)-anthrachinon-aldehyd-(2) mit 1-Amino-anthrachinon und Mercurisulfat in Nitrobenzol (F. MAYER, LEVIS, B. 52, 1652). — Violette Krystalle (aus Nitrobenzol).

4. **1,2;5,6-Diphthalyl-acridon, 1,2(N); 2',1'(N)-Dianthrachinon - acridon** $C_{30}H_{18}O_5N$, s. nebenstehende Formel (S. 573). B. Beim Erhitzen von [Anthrachinonyl-(1)]-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)]-amin mit konz. Schwefelsäure auf ca. 160° (SCHAARSCHMIDT, A. 405, 121; D. R. P. 269800; C. 1914 I, 720; *Frdl.* 11, 670). — Dunkelrote Krystalle (aus Nitrobenzol).



2. **4-Methyl-1,2;5,6-diphthalyl-acridon, 3-Methyl-1,2(N); 2',1'(N)-dianthrachinon - acridon** $C_{30}H_{18}O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 3'-[2-Carboxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 705) mit konz. Schwefelsäure erst auf dem Wasserbad, dann auf 170° (BASF, D. R. P. 237546; C. 1911 II, 736; *Frdl.* 10, 711). — Rötlichbraunes Pulver. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die violette Küpe färbt Baumwolle orangerot (BASF, D. R. P. 237546). — Überführung in einen grauen Küpenfarbstoff: BASF, D. R. P. 248582; C. 1912 II, 302; *Frdl.* 11, 676.



F. Oxy-oxo-Verbindungen.

1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N$.

1. 3-Oxy-2-oxo-pyrrolidin, 3-Oxy-pyrrolidon-(2) $C_4H_5O_2N =$

$H_2C \begin{array}{c} \text{---} CH \cdot OH \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Aus α -Oxy- γ -amino-buttersäure beim Erhitzen auf 210° oder beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff (E. FISCHER, GÖDDERTZ, B. 43, 3277, 3278). — Blättchen (aus Essigester). F: 85° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser. leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer in Äther. — Gibt mit Quecksilberoxyd in siedendem Wasser eine krystallinische Quecksilberverbindung.

2. 2-Oxy-5-oxo-2.4.4-trimethyl-pyrrolidin, 2-Oxy-2.4.4-trimethyl-pyrrolidon-(5) bzw. $\alpha\alpha$ -Dimethyl-lävulinsäure-amid, Mesitonsäureamid

$C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} CH_2 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH \end{array}$ bzw. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Oxydation von 2.4.4-Trimethyl-pyrrolidon-(5) mit 4%iger wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung bei 50° (HALLER, BAUER, C. r. 158, 1090). — Krystalle (aus Wasser). F: 165°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 110° $\alpha\alpha$ -Dimethyl-lävulinsäure.

3. 2-Oxy-6-oxo-2.3-dimethyl-4-isopropyl-piperidin, 2-Oxy-2.3-dimethyl-4-isopropyl-piperidon-(6) bzw. β -Isopropyl- γ -acetyl-*n*-valeriansäure-

amid $C_{10}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ OC \text{---} NH \text{---} C(OH) \cdot CH_3 \end{array}$ bzw. $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, „Oxy- β -thujamenthonisoxim“. Die im *Hptw.* (S. 575) unter der gleichen Formel aufgeführte Verbindung ist als Oxy- α -thujamenthonisoxim zu bezeichnen (WALLACH, A. 408, 163). — B. Aus β -Thujamenthonisoxim (S. 275) bei der Oxydation mit 1%iger Permanganat-Lösung (WALLACH, A. 408, 172). — F: 148—149°.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

3-Oxy-5-oxo-2.2-dimethyl- Δ^3 -pyrrolin, 3-Oxy-2.2-dimethyl- Δ^3 -pyrro-

lon-(5) ($\gamma\gamma$ -Dimethyl-tetramsäure) $C_6H_9O_2N = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot OH \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$ ist desmotrop mit 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin, S. 332.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3-methoxy-2.2-dimethyl- Δ^3 -pyrrolon-(5)

$C_{16}H_{17}O_5N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot O \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ HC \text{---} CO \end{array} \rangle N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin (S. 332) und methylalkoholischer Salzsäure GABRIEL, B. 46, 1333). — Krystalle (aus Methanol). F: 103—104°. Unlöslich in Alkalilaugen und Ammoniak. — Gibt mit Brom in Chloroform ein Monobromderivat $C_{16}H_{16}O_5NBr$ (Nadeln aus Methanol; F: 140°).

1 - [2 - Carbomethoxy - benzoyl] - 3 - acetoxy - 2.2 - dimethyl - 4² - pyrrolon - (5)
 $C_{17}H_{17}O_6N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \\ HC \text{---} CO \end{array} \rangle N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin (S. 332) mit Acetanhydrid (GABRIEL, B. 46, 1334). — Krystalle (aus Methanol). F: 119—120°.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_5O_2N$.

1. 4-Oxy-2-oxo-1.2-dihydro-pyridin, 4-Oxy-pyridon-(2) $C_5H_5O_2N = HC \cdot C(OH) \cdot CH$
 $\begin{array}{c} OC \text{---} NH \text{---} CH \end{array}$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxy-pyridin.

1-Methyl-4-methoxy-pyridon-(2) $C_7H_9O_2N = \begin{array}{c} HC \cdot C(O \cdot CH_3) \cdot CH \\ OC \text{---} N(CH_3) \text{---} CH \end{array}$ Zur Konstitution vgl. SPÄTH, TSCHERNITZ, M. 42 [1921], 256. — B. Aus Ricinin (Syst. No. 3371) beim Kochen mit 57%iger Schwefelsäure (WINTERSTEIN, KELLER, WEINHAGEN, Ar. 255, 529, 532). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 55—57°, wasserfrei bei 112—114°; sublimierbar; leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, unlöslich in Petroläther (W., K., W.). Reagiert neutral (W., K., W.). — Beim Erhitzen mit Zinkstaub tritt Pyridingeruch auf (W., K., W.). Entfärbt neutrale Permanganat-Lösung (W., K., W.). Gibt mit Brom in wäßr. Lösung ein Additionsprodukt (gelbliches Krystallpulver aus Chloroform; F: 95°; leicht löslich in Alkohol) (W., K., W.). — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (W., K., W.). Verhalten gegen Alkaloid-Reagenzien: W., K., W. — $2C_7H_9O_2N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Nadeln und Plättchen (aus Wasser). F: 129° bis 131° (W., K., W.). — Chloroplatinat. F: 198—199° (W., K., W.).

2. 3-Oxy-4-oxo-1.4-dihydro-pyridin, 3-Oxy-pyridon-(4) $C_5H_5O_2N = HC \cdot CO \cdot C \cdot OH$
 $\begin{array}{c} HC \text{---} NH \text{---} CH \end{array}$ ist desmotrop mit 3.4-Dioxy-pyridin.

1-Äthyl-3-acetoxy-pyridon-(4), Acetyläthylpyromekonaminsäure $C_9H_{11}O_3N = HC \text{---} CO \text{---} C \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$
 $\begin{array}{c} HC \text{---} N(C_2H_5) \text{---} CH \end{array}$ (S. 577).

S. 577, Z. 16 v. u. statt „(Syst. No. 3371)“ lies „(Bd. XXII, S. 329)“.

1-Oxy-3-äthoxy-pyridon-(4) $C_7H_9O_3N = \begin{array}{c} HC \text{---} CO \text{---} C \cdot O \cdot C_2H_5 \\ HC \text{---} N(OH) \text{---} CH \end{array}$ B. Aus 1-Oxy-

5-äthoxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3371) beim Erhitzen auf 190° (PERATONER, TAMBURELLO, G. 41 II, 673). — Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 156°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine braunrote Färbung.

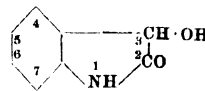
2. 4-Oxy-6-oxo-2-methyl-1.6-dihydro-pyridin, 4-Oxy-2-methyl-pyridon-(6) $C_6H_7O_2N = \begin{array}{c} HC \cdot C(OH) \cdot CH \\ OC \text{---} NH \text{---} C \cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 4.6-Dioxy-2-methyl-pyridin.

1-Phenyl-4-oxy-2-methyl-pyridon-(6) $C_{13}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} HC \text{---} C(OH) \text{---} CH \\ OC \text{---} N(C_6H_5) \text{---} C \cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, S. 338.

1-Phenyl-4-acetoxy-2-methyl-pyridon-(6) $C_{14}H_{13}O_3N = \begin{array}{c} HC \text{---} C(O \cdot CO \cdot CH_3) \text{---} CH \\ OC \text{---} N(C_6H_5) \text{---} C \cdot CH_3 \end{array}$ B. Aus 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin und Acetanhydrid beim Eindampfen auf dem Wasserbad (ZONF, PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. 45, 1097; C. 1914 I, 676). — Nadeln. F: 146—147°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Benzol und heißem Wasser. — Wird beim Behandeln mit Säuren oder bei längerem Kochen mit Wasser in 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin und Essigsäure gespalten.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N$.

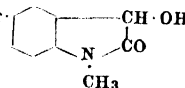
1. **3-Oxy-2-oxo-indolin**, **Dioxindol** $C_8H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen (S. 578). Die in der Formel angegebene Bezifferung gilt für die von „Dioxindol“ abgeleiteten Namen. — B. Durch Reduktion von Isatin mit $Na_2S_2O_4$ in Soda-Lösung (KALB, B. 44, 1464) oder in siedendem Wasser (MARSHALL, B. 45, 583). Bei der Einw. von verd. Alkalilauge auf Dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester und auf Dioxindol-carbonsäure-(3)-[2-carboxy-anilid] in Wasserstoff-Atmosphäre (K., B. 44, 1462, 1463). — Schwer löslich in Benzol (M.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in kalter wäßrig-alkoholischer Natriumdicarbonat-Lösung Oxindol (M.). Verhalten gegen Alkalien: M., B. 45, 583 Anm. 2; HELLER, B. 49, 2775; HANTZSCH, B. 54 [1921], 1265. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos (M.).



N-Methyl-dioxindol $C_9H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(OH)} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{smallmatrix} \text{CO}$ (S. 579). B. Durch Reduktion von N-Methyl-isatin mit $Na_2S_2O_4$ in wäBr. Lösung (MARTINET, A. ch. [9] 11, 78). Durch Erwärmen von 1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (M.; vgl. GUYOT, M., C. r. 156, 1627). — F: 147° (M.).

N-Äthyl-dioxindol $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(OH)} \\ \text{N(C}_2\text{H}_5\text{)} \end{smallmatrix} \text{CO}$ (S. 579). B. Durch Erwärmen von 1-Äthyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, A. ch. [9] 11, 80; vgl. GUYOT, M., C. r. 156, 1627). — F: 156°. Löslich in Benzol, Äther und siedendem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — Gibt die Indophenin-Reaktion.

1-Methyl-5-brom-dioxindol $C_9H_8O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen von 1-Methyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit 2%iger Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, A. ch. [9] 11, 78). — Krystalle (aus Benzol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, Benzol und Wasser. — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft rasch. — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Thiophen auf dem Wasserbad eine violette Färbung.

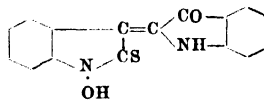


N-Methyl-O-acetyl-5-brom-dioxindol $C_{11}H_{10}O_3NBr = C_6H_3Br \begin{smallmatrix} \text{CH(O-CO-CH}_3\text{)} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{smallmatrix} \text{CO}$.

B. Aus 1-Methyl-5-brom-dioxindol und siedendem Acetanhydrid (MARTINET, A. ch. [9] 11, 79). — Nadeln (aus Äther). F: 115°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

1-Oxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin bzw. **3-Benzoyloxy-2-mercapto-indolenin-1-oxyd** $C_{16}H_{11}O_3NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(O-CO-C}_6\text{H}_5\text{)} \\ \text{N(OH)} \end{smallmatrix} \text{CS}$ bzw. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(O-CO-C}_6\text{H}_5\text{)} \\ \text{N(=O)} \end{smallmatrix} \text{C-SH}$.

Zur Konstitution vgl. ALBERT, A. 416, 241, 242. — B. Aus 2-Hydroxylamino- α -benzoyloxy-phenylthioessigsäureamid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 19) beim Schütteln mit verd. Salzsäure (A., B. 48, 479). — Nadeln mit 1 $CH_3 \cdot OH$ (aus Methanol). Schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure oder Calciumchlorid bei 97—98°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Behandeln mit kalter verdünnter Natronlauge Indigo und die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3599) (A., B. 48, 476, 480). Liefert beim Erwärmen mit einer wäBr. Lösung von Natriumsulfid und Natriumdicarbonat Indirubin (Syst. No. 3599) (A., B. 48, 482). Gibt beim Verreiben mit Wasser und Acetanhydrid 1-Acetoxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin (S. 456) (A., B. 48, 480). Gibt mit Phenylhydrazin in Alkohol oder Eisessig die Verbindung $C_{21}H_{19}O_3N_2S$ (s. u.) (A., A. 416, 260).



Verbindung $C_{21}H_{19}O_3N_2S$, vielleicht $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(O-CO-C}_6\text{H}_5\text{)} \\ \text{NH(OH)(NH-NH-C}_6\text{H}_5\text{)} \end{smallmatrix} \text{CS}$ bzw.

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(O-CO-C}_6\text{H}_5\text{)} \\ \text{N(OH)(NH-NH-C}_6\text{H}_5\text{)} \end{smallmatrix} \text{C-SH (?)}$. B. Aus 1-Oxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin und Phenylhydrazin in Alkohol oder Eisessig (ALBERT, A. 416, 260). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 123—126° (Zers.; Bad auf 110° vorgewärmt). — Geht beim Behandeln mit kalter verdünnter Natronlauge in N,N'-Bis-phenylhydrazino-indigo (Syst. No. 3599) über.

Verbindung $C_{23}H_{21}O_3N_2S$, vielleicht $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(O-CO-C}_6\text{H}_5\text{)} \\ \text{NH(OH)(NH-NH-C}_{10}\text{H}_7\text{)} \end{smallmatrix} \text{CS}$ bzw.

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(O-CO-C}_6\text{H}_5\text{)} \\ \text{N(OH)(NH-NH-C}_{10}\text{H}_7\text{)} \end{smallmatrix} \text{C-SH (?)}$. B. Aus 1-Oxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin und β -Naphthylhydrazin in Alkohol (ALBERT, HURTZIG, B. 52, 537). — Nadeln (aus Benzol).

F: 120—122°. — Gibt beim Schütteln mit verd. Natronlauge N.N'-Bis-[β -naphthylhydrazino]-indigo (Syst. No. 3599).

1 - Acetoxy - 3 - benzoyloxy - 2 - thion - indolin $C_{17}H_{15}O_4NS =$

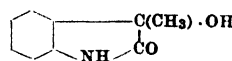
$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5) \\ \text{N}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \end{array} \text{CS.}$ B. Aus 1-Oxy-3-benzoyloxy-2-thion-indolin durch Verreiben mit Wasser und Acetanhydrid (ALBERT, B. 48, 480). — Tafeln (aus Methanol oder Eisessig). F: 106—108° (Zers.).

2. 3 - Oxy - 1 - oxo - isoindolin, 3 - Oxy - phthalimidin $C_8H_7O_2N =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CO} \end{array} \text{NH.}$ B. Bei der Reduktion von Phthalimid mit Zinkstaub und Natronlauge in der Kälte (REISSERT, B. 46, 1488; KALLE & Co., D. R. P. 267596; C. 1914 I, 199; Frdl. 11, 196). — Nadeln (aus Wasser). F: 171—172° bei sehr langsamem Erhitzen; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Benzol (R.; K. & Co.). Leicht löslich in Natronlauge; durch Kohlendioxyd fällbar (R.; K. & Co.). — Geht beim Kochen mit Eisessig in 1-Oxy-3,3'-dioxo-diisoindoliny-(1.1') (?) (Syst. No. 3367) über (R.).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_9O_2N$.

1. 3-Oxy-2-oxo-3-methyl-indolin, 3-Methyl-dioxindol $C_9H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. B. Aus Isatin und Methylmagnesiumjodid in Äther (KOHN, OSTERSETZER, M. 32, 911). — Krystalle (aus Wasser). F: 160°.



1,3-Dimethyl-dioxindol-methyläther $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CO.}$ B. Aus 3-Methyl-dioxindol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (K., O., M. 32, 912). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 78,5°.

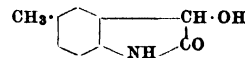
O.N-Diacetyl-3-methyl-dioxindol $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \end{array} \text{CO.}$ B. Aus 3-Methyl-dioxindol und Acetanhydrid bei 145° (K., O., M. 32, 913). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 125°.

5-Brom-3-methyl-dioxindol $C_9H_7BrO_2N$, s. nebenstehende Br. Formel, bezw. desmotrope Form. B. Aus 3-Methyl-dioxindol und Brom in wäßr. Lösung (K., O., M. 32, 913). Aus 5-Brom-isatin und Methylmagnesiumjodid (K., O., M. 32, 915). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 258° unter Rotbraunfärbung. Unlöslich in Wasser.

5 - Brom - 1,3 - dimethyl - dioxindol - methyläther $C_{11}H_{12}BrO_2N =$

$C_6H_3Br \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CO.}$ B. Aus 5-Brom-3-methyl-dioxindol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (K., O., M. 32, 915). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 142°.

2. 3 - Oxy - 2 - oxo - 5 - methyl - indolin, 5-Methyl-dioxindol $C_9H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. B. Beim Erwärmen von 5-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Natronlauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, A. ch. [9] 11, 71; vgl. GUYOT, M., C. r. 156, 1627). — Krystalle. F: 210°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol in der Wärme, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Äther und Benzol. — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft unter Bildung von 5-Methyl-isatinsäure (M., A. ch. [9] 11, 72). Gibt beim Behandeln mit Phenylhydrazin 5-Methyl-isatin-phenylhydrazon-(3) (M., C. r. 166, 690). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von Thiophen tiefblau (M., A. ch. [9] 11, 72).



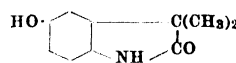
3. 1 - Oxy - 3 - oxo - 1 - methyl - isoindolin, 3-Oxy-3-methyl-phthalimidin $C_9H_9O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \end{array} \text{NH.}$

2-o-Tolyl-1-oxy-3-oxo-1-methyl-isoindolin, 2-o-Tolyl-3-oxy-3-methyl-phthalimidin bezw. Acetophenon-carbonsäure-(2)-o-toluidid $C_{16}H_{15}O_2N =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \end{array} \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3$ bezw. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3$. B. Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther auf N-o-Tolyl-phthalisoimid (Ergw. Bd. XVII/XIX. S. 253) oder auf N-o-Tolyl-phthalimid (S. 366) (KUHARA, KOMATSU, C. 1911 I, 1510). — Krystalle (aus Äther). F: 161—162°. Löslich in Äther, Alkohol und Chloroform.

2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-3-oxy-3-methyl-phthalimidin bezw. **Acetophenon-carbonsäure-(2)-asymm.-m-xylylidid** $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{C(CH}_3\text{)}_2 \text{(OH)} \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, bezw. $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (KUHARA, KOMATSU, *C.* 1911 I, 1510). — Krystalle (aus Äther). F: 161—162°. Krystallisiert aus Alkohol oder Methanol mit 1 Mol Krystall-Lösungsmittel. Löslich in Äther und Alkohol.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{11}O_2N$.

1. **5-Oxy-2-oxo-3.3-dimethyl-indolin, 5-Oxy-3.3-dimethyl-oxindol** $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Kochen von 5-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol mit konz. Jodwasserstoffsäure (WAHL, *M.* 38, 530). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 244° (unkorr.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine unbeständige graublaue Färbung (W., *M.* 38, 535).



5-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \diagup \text{NH} \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Durch Erhitzen von β -Isobutyryl-4-methoxy-phenylhydrazin mit gebranntem Kalk auf 180° (WAHL, *M.* 38, 527). — Tafeln (aus Benzol). F: 150°. Leicht löslich in verd. Alkohol, sehr schwer in Ligroin und Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine braunrote Färbung.

5-Benzoyloxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \diagup \text{NH} \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$ (?). *B.* Durch Schütteln von 5-Oxy-3.3-dimethyl-oxindol mit überschüssigem Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (WAHL, *M.* 38, 531). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240°.

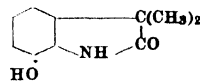
1-Acetyl-5-methoxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \diagup \text{N(CO} \cdot \text{CH}_3\text{)} \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Aus 5-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol und siedendem Acetanhydrid (WAHL, *M.* 38, 529). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84°.

1-Acetyl-5-acetoxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{14}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \diagup \text{N(CO} \cdot \text{CH}_3\text{)} \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Aus 5-Oxy-3.3-dimethyl-oxindol und siedendem Acetanhydrid (WAHL, *M.* 38, 531). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°.

1-Benzoyl-5-methoxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{16}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \diagup \text{N(CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{)} \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol mit Benzoylchlorid auf 180° (WAHL, *M.* 38, 530). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82°.

x-Brom-5-methoxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{11}H_{12}O_2NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \diagup \text{NH} \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Aus 5-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol und Brom in essigsaurer Lösung (WAHL, *M.* 38, 529). — Nadeln (aus Benzol). F: 218°.

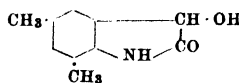
2. **7-Oxy-2-oxo-3.3-dimethyl-indolin, 7-Oxy-3.3-dimethyl-oxindol** $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 7-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol mit konz. Jodwasserstoffsäure (WAHL, *M.* 38, 534). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 250°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine violette Färbung.



7-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \diagup \text{NH} \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Beim Erhitzen von β -Isobutyryl-2-methoxy-phenylhydrazin mit gebranntem Kalk auf 180° (WAHL, *M.* 38, 533). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine violette Färbung.

x-Brom-7-methoxy-3.3-dimethyl-oxindol $C_{11}H_{12}O_2NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)}_2 \\ \diagup \text{NH} \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Aus 7-Methoxy-3.3-dimethyl-oxindol und Brom in essigsaurer Lösung (WAHL, *M.* 38, 534). — Nadeln (aus Eisessig). F: 200°. Löslich in Benzol und verd. Alkohol.

3. **3-Oxy-2-oxo-5.7-dimethyl-indolin, 5.7-Dimethyldioxindol** $C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5.7-Dimethyl-isatin durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in Alkohol auf dem Wasserbad (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 73). Beim



Erwärmen von 5.7-Dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (M., A. ch. [9] 11, 72). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228—229°; ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Benzol (M., A. ch. [9] 11, 73). — Gibt beim Behandeln mit Phenylhydrazin 5.7-Dimethyl-isatin-phenylhydrazon-(3) (M., C. r. 168, 690). — Gibt die Indophenin-Reaktion (M., A. ch. [9] 11, 73).

O-Acetyl-5.7-dimethyl-dioxindol $C_{13}H_{13}O_3N = (CH_3)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$.

B. Beim Kochen von 5.7-Dimethyl-dioxindol mit Acetanhydrid (MARTINET, A. ch. [9] 11, 74). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202°. — Gibt die Indophenin-Reaktion.

4. **1-Oxy-3-oxo-1-äthyl-isoindolin, 3-Oxy-3-äthyl-phthalimidin**
 $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{NH}$.

2-o-Tolyl-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin bzw. **Propiophenon-carbonsäure-(2)-o-toluidid** $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ bzw. $C_2H_5 \cdot \text{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3$. B. Bei der Einw. von Äthylmagnesiumjodid auf N-o-Tolyl-phthalisimid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 253) oder auf N-o-Tolyl-phthalimid (S. 366) in Äther (KUHARA, KOMATSU, C. 1911 I, 1510). — Platten (aus Alkohol). F: 169—171°. Löslich in Äther und Alkohol.

2-p-Tolyl-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin bzw. **Propiophenon-carbonsäure-(2)-p-toluidid** $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ bzw. $C_2H_5 \cdot \text{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (K., K., C. 1911 I, 1510). — Nadeln (aus Äther). F: 177—178°. Löslich in Äther und Alkohol.

2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin bzw. **Propiophenon-carbonsäure-(2)-asymm.-m-xylidid** $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{C}_6H_3(\text{CH}_3)_2$ bzw. $C_2H_5 \cdot \text{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_3(\text{CH}_3)_2$. B. Analog dem 2-o-Tolyl-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin (K., K., C. 1911 I, 1510). — Platten (aus Äther). F: 176—177°. Löslich in Äther und Alkohol.

2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin bzw. **Propiophenon-carbonsäure-(2)-pseudocumidid** $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{C}_6H_3(\text{CH}_3)_3$ bzw. $C_2H_5 \cdot \text{CO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_3(\text{CH}_3)_3$. B. Analog dem 2-o-Tolyl-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin (K., K., C. 1911 I, 1511). — Platten. F: 152—153°. Löslich in Alkohol und Äther.

4. **4-Oxo-2.2-dimethyl-6-[4-oxy-phenyl]-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-[4-oxy-phenyl]-piperidon-(4), p-Oxybenzaldiacetonamin** $C_{13}H_{17}O_2N = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$

$\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-[4-methoxy-phenyl]-piperidon-(4), N-Nitroso-anisdiacetonamin $C_{14}H_{18}O_3N_2 = \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HC} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$. B. Durch Umsetzung von oxalsaurem Anisdiacetonamin (Hptw., S. 583) mit Natriumnitrit in Wasser oder in verd. Säuren (EVENS, GIFFORD, GRIFFITHS, Soc. 107, 1675). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 74°. — Gibt beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung unter Ausschluß von Sauerstoff α -Isopropyliden- α' -[4-methoxy-benzal]-aceton.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-11} O_2 N$.

1. **2-Oxy-3-oxo-indolenin (Isatin)** $C_8H_5O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{OH}$ ist desmotrop mit 2.3-Dioxo-indolin, S. 348.

2-Methoxy-3-oxo-indolenin, O-Methyl-isatin $C_8H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ (S. 583). Liefert beim Erhitzen mit Benzol auf 200—205° N-Methyl-isatin und β -Methyl-isatoid (S. 459) (HELLER, B. 52, 441; vgl. B. 53 [1920], 1546; 55 [1922], 1011). Gibt beim Erhitzen mit Methanol auf 200—205° N-Methyl-isatin, 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) (Syst. No. 3598) und eine Verbindung $C_{15}H_{10}O_4N_2$ (S. 459) (H., B. 52, 444). Beim Schütteln

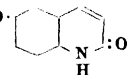
einer Lösung in Benzol mit einer wäßr. Hydroxylamin-Lösung erhält man Isatin- α -oxim (H., B. 49, 2773). Gibt bei der Einw. von 4-Phenyl-benzophenon-kalium¹⁾ in Äther einen tief violetten Niederschlag von O-Methyl-isatin-kalium $\text{KC}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ (SCHLENK, THAL, B. 46, 2849). Gibt mit Oxindol bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig Isoindigo (Syst. No. 3599), bei Gegenwart eines Tropfens konz. Schwefelsäure in Benzol + Acetanhydrid Indirubin (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, C. r. 156, 900; Bl. [4] 15, 341).

Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. B. Beim Erhitzen von O-Methyl-isatin mit Methanol im Rohr auf 200–205° (HELLER, B. 52, 444). — Krystalle (aus Methanol). F: 172°. Leicht löslich in heißem Benzol und Essigester, löslich in Aceton. Löslich in konz. Säuren, unlöslich in Alkalilauge. — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol und 50%iger Kalilauge und Ansäuern mit Essigsäure Anthranoyl-anthraxisäure.

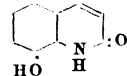
β -Methylisatoid $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2$ (S. 583). Zur Konstitution vgl. *Hptw. Bd. XXI, S. 583 Anm. 2.* — B. Neben N-Methyl-isatin beim Erhitzen einer Lösung von O-Methyl-isatin in Benzol auf 200–205° (HELLER, B. 52, 441; vgl. H.E., B. 53 [1920], 1546; 55 [1922], 1011; HANTZSCH, B. 55 [1922], 3182; 58 [1925], 686). — Dunkelgelbe Prismen (aus Eisessig oder Methanol). F: 226° (Zers.); ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig mit gelb-roter Farbe, ziemlich schwer in Aceton und Essigester mit gelber Farbe, schwer in heißem Wasser und Benzol (H.E., B. 52, 442). — Gibt bei der Einw. von verd. Natronlauge je nach den Reaktionsbedingungen γ -Methylisatoid (s. u.), Isatin oder 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) (H.E., B. 52, 442). Reagiert nicht mit Diazomethan, Methyljodid oder Benzoylchlorid in Pyridin; gibt mit Acetanhydrid oder Ameisensäure unbeständige, bei 240–245° schmelzende Produkte (H.E., B. 52, 443). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangefarbene, mit rauchender Schwefelsäure eine grünlichgelbe Lösung; bildet mit konz. Salzsäure oder 50%iger Schwefelsäure gelbrote kristallinische Salze (H.E., B. 52, 442).

γ -Methylisatoid, Isomethylisatoid $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$. B. Aus β -Methylisatoid (s. o.) durch Verreiben mit 0,5n-Natronlauge, Filtrieren und Ansäuern mit 50%iger Essigsäure (HELLER, B. 52, 443; vgl. H.E., B. 53 [1920], 1547; 55 [1922], 1011; HANTZSCH, B. 55 [1922], 3182; 58 [1925], 686). — Orangegelb. F: ca. 255°; sehr leicht löslich in verd. Natronlauge mit roter Farbe (H.E., B. 52, 444). — Reagiert nicht mit Diazomethan oder mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (H.E., B. 52, 444).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$.

1. **6-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin, 6-Oxy-chinolon-(2)** $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-chinolin. 

1-Methyl-6-methoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-6-methoxy-carbostyryl $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$: $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$ (S. 585). B. Durch elektrolytische Oxydation von 1-Methyl-6-methoxy-chinoliniummethylsulfat bei Gegenwart von Kaliumferricyanid in Natronlauge an einer Eisenanode (O. FISCHER, CHUR, J. pr. [2] 93, 377). — F: 75–76°.

2. **8-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin, 8-Oxy-chinolon-(2)** $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2,8-Dioxy-chinolin. 

1-Methyl-8-methoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-8-methoxy-carbostyryl $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$: $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$ (S. 587). B. Durch elektrolytische Oxydation von 1-Methyl-8-methoxy-chinoliniummethylsulfat bei Gegenwart von Kaliumferricyanid in Natronlauge an einer Eisenanode (O. FISCHER, CHUR, J. pr. [2] 93, 376).

3. **3-Oxy-2-formyl-indol** bzw. **3-Oxo-2-formyl-indolin** $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ = $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} = \text{C} \cdot \text{CHO}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{CHO}$, **2-Formyl-indoxyl, Indoxyl-aldehyd-(2)**. B. Neben Anthranilsäure bei raschem Erhitzen von Indigo mit starker Kalilauge auf 150° (FRIEDLAENDER, SCHWENK, B. 43, 1972; F., KIELBASINSKY, B. 44, 3104). — Nadeln (aus Wasser oder aus Chloroform + Ligroin). Zersetzt sich bei ca. 160° (F., SCH.). — Läßt sich leicht zu Indigo oxydieren (F., SCH.). Geht beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure in Indoxyl-aldehyd-(2)-indogenid (Syst. No. 3635) über (F., K.). Gibt mit Anthranilsäure in saurer Lösung Chrysanilsäure (S. 460) (F., SCH.).

¹⁾ Vgl. S. 354 Anm.

Indoxyl-aldehyd-(2)-anil $C_{15}H_{13}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. Orangegelbe Nadeln. F: 195° (Zers.) (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3105).

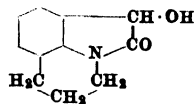
Indoxyl - aldehyd - (2) - [2 - carboxy - anil], Chrysanilsäure $C_{15}H_{13}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ bzw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. FRIEDLAENDER, SCHWENK, *B.* 43, 1972. — *B.* Aus Indoxyl-aldehyd-(2) und Anthranilsäure bei Gegenwart von Säuren (FRIED., SCH., *B.* 43, 1973); entsteht daher auch beim Erhitzen von Indigo mit Kalilauge auf 150° und nachfolgenden Ansäuern (FRITZSCHE, *A.* 39 [1841], 79; vgl. FRIED., SCH., *B.* 43, 1972). — Gelbe bis braungelbe mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser mit hellgelber Farbe, löslich in Alkohol mit rotgelber Farbe, in Alkalien mit goldgelber Farbe (FRITZSCHE). — Gibt beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure Indoxyl-aldehyd-(2)-indogenid (Syst. No. 3635), Anthranilsäure und Ameisensäure (FRIED., KIELBASINSKY, *B.* 44, 3106). Zersetzt sich bei der Einw. von überschüssigen Alkalien (FRITZSCHE). — Bleisalz. Ziegelroter krystallinischer Niederschlag (FRITZSCHE).

Indoxyl - aldehyd - (2) - phenylhydrazon $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Indoxyl-aldehyd-(2) und Phenylhydrazin in verd. Alkohol (FRIEDLAENDER, KIELBASINSKY, *B.* 44, 3105). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 116° (Zers.). — Wird an der Luft oberflächlich braun.

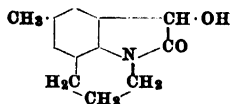
Azin des Indoxyl-aldehyds-(2) $C_{15}H_{14}O_2N_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C_6H_4$ bzw. desmotrope Formen. Orangerote Nadeln. Zersetzt sich etwas oberhalb 150° (F., K., *B.* 44, 3105). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

O (oder N)-Acetyl-indoxyl-aldehyd-(2) $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CHO}$ oder $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \text{N(CO} \cdot \text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CHO}$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Schütteln einer kalten alkalischen Lösung von Indoxyl-aldehyd-(2) mit Acetanhydrid (F., K., *B.* 44, 3105). — Nadeln (aus Ligroin). F: 145°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

3. 3-Oxy-2-oxo-1.7-trimethylen-indolin, 1.7-Trimethylen-dioxindol $C_{11}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 1.7-Trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 82; GUYOT, M., *C. r.* 156, 1628). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160° (M., *A. ch.* [9] 11, 82; G., M.). — Gibt beim Behandeln mit Phenylhydrazin 1.7-Trimethylen-isatin-phenylhydrazon-(3) (M., *C. r.* 168, 691).

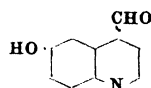


4. 3-Oxy-2-oxo-5-methyl-1.7-trimethylen-indolin, 5-Methyl-1.7-trimethylen-dioxindol $C_{12}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-1.7-trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester durch Erwärmen mit 10%iger Natronlauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 83). — Krystalle (aus Benzol). F: 193° (Rotfärbung). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, löslich in Äther und Wasser (M., *A. ch.* [9] 11, 83). — Oxydiert sich in wäßr. Lösung an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Alkali, zu 5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin (M., *A. ch.* [9] 11, 83). Gibt beim Behandeln mit Phenylhydrazin 5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin-phenylhydrazon-(3) (M., *C. r.* 168, 691).



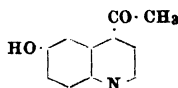
5. 3(oder 1)-[α-Oxy-isopropyl]-1(oder 3)-acetyl-pyrrocolin. I. II.

3(oder 1)-[α-Oxy-isopropyl]-1(oder 3)-acetyl-indolizin $C_{15}H_{15}O_3N$, Formel I oder II. *B.* Aus Picolid (S. 409) und Methylmagnesiumjodid in Benzol (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* 46, 1077). — Gelbliche Nadeln (aus Essigester). F: 169°.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.1. 6-Oxy-4-formyl-chinolin, 6-Oxy-chinolin-aldehyd-(4)
 $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.

4-Dimethylamino-anil des 6-Methoxy-chinolin-aldehyd-(4)-hydroxyäthylats $C_{21}H_{25}O_2N_3 = (HO)(C_6H_5)NC_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. — Jodid $C_{21}H_{24}ON_3I$. B. Aus 6-Methoxy-lepidin-jodäthylat und p-Nitrosodimethylanilin bei Gegenwart von wenig Piperidin in siedendem Alkohol (KAUFMANN, VALLETTE, B. 46, 52). Grünlichgelbe Säulen (aus Alkohol). F: 214—215°. Löslich in heißem Alkohol mit blauer, etwas rotstichiger Farbe, schwerer löslich in Wasser mit carminroter Farbe. Wird an der Luft mattgrün. Gibt bei Einw. von verd. Salzsäure N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin und als Phenylhydrazon (s. u.) isoliertes 6-Methoxy-chinolin-aldehyd-(4)-jodäthylat.

Phenylhydrazon des 6-Methoxy-chinolin-aldehyd-(4)-hydroxyäthylats $C_{19}H_{21}O_2N_3 = (HO)(C_6H_5)NC_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{19}H_{20}ON_3I$. B. Aus dem 4-Dimethylamino-anil des 6-Methoxy-chinolin-aldehyd-(4)-jodäthylats (s. o.) durch Auflösen in verd. Salzsäure und Zufügen von Phenylhydrazin (KAUFMANN, VALLETTE, B. 46, 53). Rote Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 248°. Löslich in Wasser und Alkohol.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_9O_3N$.1. 6-Oxy-4-acetyl-chinolin, Methyl-[6-oxy-chinoly]- (4)]-keton $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

6-Methoxy-4-acetyl-chinolin, Methyl-[6-methoxy-chinoly]- (4)]-keton $C_{13}H_{11}O_3N = NC_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 6-Methoxy-4-cyan-chinolin und Methylmagnesiumjodid in heißem Anisol (KAUFMANN, PEYER, KUNKLER, B. 45, 3098; KAU., D. R. P. 276656; C. 1914 II, 367; Frdl. 11, 978). Durch Erwärmen von β -Oxo- β -[6-methoxy-chinoly]- (4)]-propionsäureäthylester mit 25%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (RABE, PASTERNAK, KINDLER, B. 50, 149; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 268830; C. 1914 I, 312; Frdl. 11, 980). — Gelbe Tafeln (aus Ligroin). F: 92° (KAU., PEY., KU.), 89—90° (R., PA., KI.). Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther und Ligroin; die Lösungen fluorescieren gelbgrün (KAU., PEY., KU.). — Gibt beim Behandeln mit Brom in starker Bromwasserstoffsäure 6-Methoxy-4-bromacetyl-chinolin (R., PA., KI.).

6-Äthoxy-4-acetyl-chinolin, Methyl-[6-äthoxy-chinoly]- (4)]-keton $C_{15}H_{13}O_3N = NC_6H_5(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 6-Äthoxy-4-cyan-chinolin und Methylmagnesiumjodid in Äther + Benzol (KAUFMANN, KUNKLER, PEYER, B. 46, 61). — Goldgelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 80—81° (KAU., KU., P.). Löslich in verd. Säuren mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz (KAU., KU., P.). — Liefert beim Behandeln mit Chlor in konz. Salzsäure 6-Äthoxy-4-chloracetyl-chinolin (KAU., D. R. P. 268931; C. 1914 I, 312; Frdl. 11, 977); reagiert analog mit Brom (KAU., B. 46, 1832; D. R. P. 268931). — Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung, mit Phenylhydrazin in heißer Essigsäure eine orangerote Färbung (KAU., KU., P.).

Methyl-[6-methoxy-chinoly]- (4)]-ketoxim $C_{13}H_{11}O_3N_2 = NC_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$. B. Aus Methyl-[6-methoxy-chinoly]- (4)]-keton und salzsaurem Hydroxylamin in Methanol (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 285637; C. 1915 II, 509; Frdl. 12, 735). — Schmilzt unscharf bei 142—150°. — Gibt mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz in alkoholisch-salzsaurer Lösung 6-Methoxy-4-[α -amino-äthyl]-chinolin.

Methyl-[6-methoxy-chinoly]- (4)]-keton-phenylhydrazon $C_{18}H_{17}ON_3 = NC_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbe Krystalle. F: 153—154° (KAUFMANN, KUNKLER, PEYER, B. 46, 62 Anm. 1).

6-Äthoxy-4-chloracetyl-chinolin, Chlormethyl-[6-äthoxy-chinoly]- (4)]-keton $C_{15}H_{13}O_3NCl = NC_6H_5(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. B. Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Methyl-[6-äthoxy-chinoly]- (4)]-keton in konz. Salzsäure (KAUFMANN, D. R. P. 268931; C. 1914 I, 312; Frdl. 11, 977). — Hydrochlorid. Krystallpulver.

6-Methoxy-4-bromacetyl-chinolin, Brommethyl-[6-methoxy-chinoly]- (4)]-keton $C_{15}H_{13}O_3NBr = NC_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Br$. B. Durch Bromierung von Methyl-[6-methoxy-chinoly]- (4)]-keton in bromwasserstoffsaurer Lösung (RABE, PASTERNAK, KINDLER, B. 50, 150). Aus α -Brom- β -oxo- β -[6-methoxy-chinoly]- (4)]-propionsäureäthylester durch Erwärmen mit 24%iger Bromwasserstoffsäure auf 85—90° (R., P., K.). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther). F: 66—67° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer

in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Piperidin in Benzol Piperidinomethyl-[6-methoxy-chinoly-(4)]-keton (Syst. No. 3428). — $C_{12}H_{10}O_2NBr + HBr$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 197—198°.

6-Äthoxy-4-bromacetyl-chinolin, Brommethyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-keton $C_{12}H_{11}O_2NBr = NC_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Br$. B. Durch Bromierung von Methyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-keton mit Bromdampf oder mit Kaliumbromid + Kaliumbromat in 48%iger Bromwasserstoffsäure oder in konz. Salzsäure (KAUFMANN, B. 46, 1832; D. R. P. 268931; C. 1914 I, 312; Frdl. 11, 977). — Gelbe Nadeln (aus Äther oder Ligroin), Würfel (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 99—100° (Zers.), bei langsamem Erhitzen bei 104—105° (Zers.). Verharzt bei längerem Erwärmen mit Äther. — Gibt mit Diäthylamin in Äther Diäthylaminomethyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-keton (Syst. No. 3428) und reagiert analog mit anderen Aminen. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. F: 190° (Zers.). — $C_{12}H_{11}O_2NBr + HBr$. Gelbe Krystalle. F: 207° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

2. 8-Oxy- α -acetyl-chinolin, Methyl-[8-oxy-chinoly-(α)]-keton $C_{11}H_9O_2N = NC_6H_4(OH) \cdot CO \cdot CH_3$.

8-Methoxy- α -chloracetyl-chinolin $C_{11}H_{10}O_2NCl = NC_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. B. Aus 8-Methoxy-chinolin und Chloracetylchlorid in Petroläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FRÄNKEL, GRAUER, B. 46, 2552). — Krystalle. F: 58°. Kp₁₂: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Petroläther. Stark flüchtig. — Bewirkt selbst in sehr verd. Lösung Hautekzeme, reizt zu Tränen und entzündet die Schleimhäute.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{11}O_2N$.

1. 2-Oxy-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol $C_{11}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{ — } C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot OH \end{array}$

2-Oxy-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol $C_{18}H_{15}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{ — } C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot OH \end{array}$ ist

desmotrop mit 1.4-Diphenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2), S. 409.

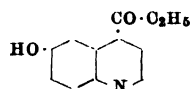
2-Methoxy-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol $C_{19}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{ — } C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$

B. Aus 1.4-Diphenyl-3-acetyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) durch Erwärmen mit Natronlauge und Dimethylsulfat (ALMSTRÖM, A. 416, 285). — Krystalle (aus Methanol). F: 101°.

Semicarbazon $C_{20}H_{20}O_2N_4 = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \text{ — } C \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \quad \quad | \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$. Hellgelbe

Krystalle. F: 215° (Zers.) (A., A. 416, 286).

2. 6-Oxy-4-propionyl-chinolin, Äthyl-[6-oxy-chinoly-(4)]-keton $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



6-Methoxy-4-propionyl-chinolin, Äthyl-[6-methoxy-chinoly-(4)]-keton $C_{13}H_{13}O_2N = NC_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$. B. Aus β -Oxo- β -[6-methoxy-chinoly-(4)]-isobuttersäureäthylester (Syst. No. 3371) beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure (RABE, PASTERNAK, B. 46, 1034; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 268830; C. 1914 I, 312; Frdl. 11, 980). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 57—58°; leicht löslich in Alkohol und Äther (R., P.; Z. & Co.).

6-Äthoxy-4-propionyl-chinolin, Äthyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-keton $C_{14}H_{15}O_2N = NC_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$. B. Aus 6-Äthoxy-4-cyan-chinolin und Äthylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (KAUFMANN, KUNKLER, PEYER, B. 46, 61). — Goldgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 92°.

6-Äthoxy-4-[α -brom-propionyl]-chinolin, [α -Brom-äthyl]-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-keton $C_{14}H_{14}O_2NBr = NC_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. B. Aus Äthyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-keton und Brom in konz. Bromwasserstoffsäure (KAUFMANN, D. R. P. 268931; C. 1914 I, 312; Frdl. 11, 977). — Hydrobromid. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 208°.

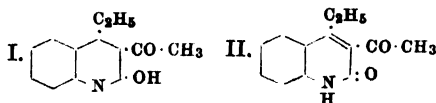
4. 2-Oxy-4-äthyl-3-acetyl-chinolin

bezw. 4-Äthyl-3-acetyl-chinolon-(2)

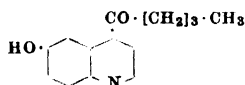
$C_{13}H_{13}O_2N$, Formel I bezw. II, 4-Äthyl-

3-acetyl-carbostyryl. B. Beim Erhitzen

von 2-Amino-propionphenon mit 1 Mol Acetessigester auf 160—165° (WOHLNICH, Ar. 251, 548). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Ligroin, leicht in heißem Benzol und Eisessig.



5. 6-Oxy-4-n-valeryl-chinolin, Butyl-[6-oxy-chinoly-(4)]-keton $C_{14}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.



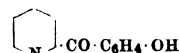
6-Methoxy-4-n-valeryl-chinolin, Butyl-[6-methoxy-chinoly-(4)]-keton $C_{15}H_{17}O_3N = NC_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$.

B. Durch Umsetzen von β -Oxo- β -[6-methoxy-chinoly-(4)]-propionsäureäthylester mit Natriumäthylat und Propyljodid in siedendem absolutem Alkohol und Kochen des entstandenen β -Oxo- α -propyl- β -[6-methoxy-chinoly-(4)]-propionsäureäthylesters mit starker Schwefelsäure (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 280970; *C.* 1915 I, 28; *Frdl.* 12, 736). — Öl. — $C_{15}H_{17}O_3N + H_2SO_4$. Gelbliche Krystalle (aus Aceton). *F.*: 150°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton und in starker Schwefelsäure.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_9O_2N$.

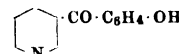
1. 2-[4-Oxy-benzoyl]-pyridin, [4-Oxy-phenyl]- α -pyridyl-keton $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.



2-Anisoyl-pyridin, [4-Methoxy-phenyl]- α -pyridyl-keton $C_{13}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_5H_4N$. *B.* Durch Erhitzen von Thionylchlorid enthaltendem Picolinsäurechlorid mit Anisol und Aluminiumchlorid (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* 48, 2047). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 93°. Leicht löslich in Äther. — $2C_{13}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus 25%iger Salzsäure). *F.*: 210° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_{11}O_2N + C_6H_5O_2N_3$. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 176°.

Phenylhydrazon $C_{13}H_9ON_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4N$. Bräunliche Krystalle. *F.*: 103° (W., H., *B.* 48, 2048).

2. 3-[4-Oxy-benzoyl]-pyridin, [4-Oxy-phenyl]- β -pyridyl-keton $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

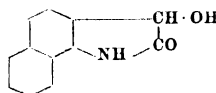


3-Anisoyl-pyridin, [4-Methoxy-phenyl]- β -pyridyl-keton $C_{13}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_5H_4N$. *B.* Durch Erhitzen von Thionylchlorid enthaltendem Nicotinsäurechlorid mit Anisol und Aluminiumchlorid (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* 48, 2048). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 99°. Löslich in 25%iger Salzsäure. — $2C_{13}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus 25%iger Salzsäure). *F.*: 267° (Zers.). — Pikrat $C_{13}H_{11}O_2N + C_6H_5O_2N_3$. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 185°.

Phenylhydrazon $C_{13}H_9ON_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4N$. Hellgelbe Nadeln. *F.*: 157° (W., H., *B.* 48, 2048).

3. 3-Oxy-2-oxo-6.7-benzo-indolin, 6.7-Benzo-dioxindol („ α -Naphthodioxindol“) $C_{12}H_9O_2N$, s. nebenstehende

Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erwärmen von 6.7-Benzodioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, *C. r.* 166, 851; *A. ch.* [9] 11, 76). — Rötliches Krystallpulver. *F.*: 240° (MAQUENNEScher Block); zeigt bei langsamem Erhitzen den Schmelzpunkt 255° des 6.7-Benzo-isatins (M., *A. ch.* [9] 11, 77). — Geht bei Einw. von Kalilauge an der Luft und nachfolgendem Ansäuern in 6.7-Benzo-isatin über (M., *A. ch.* [9] 11, 77). Gibt mit Phenylhydrazin in siedender Lösung 6.7-Benzo-isatin-phenylhydrazon-(3) (M., *C. r.* 168, 690).



4. 3-Oxy-2-oxo-4.5-benzo-indolin, 4.5-Benzo-dioxindol („ β -Naphthodioxindol“) $C_{12}H_9O_2N$, s. nebenstehende

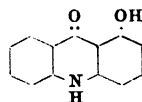
Formel, bzw. desmotrope Formen (*S.* 590). *B.* Durch Erwärmen von 4.5-Benzodioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit 1,5%iger Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 75; vgl. GUYOT, M., *C. r.* 156, 1627). — *F.*: 217°. Schwer löslich in Äther und Benzol.



1-Äthyl-4.5-benzo-dioxindol $C_{14}H_{13}O_2N = C_{10}H_6 < \frac{CH(OH)}{N(C_2H_5)} > CO$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Äthyl-4.5-benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit alkoh. Natronlauge in Wasserstoff-Atmosphäre (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 81; vgl. GUYOT, M., *C. r.* 156, 1267). Durch Reduktion von 1-Äthyl-4.5-benzo-isatin mit $Na_2S_2O_4$ (M.). — Krystalle (aus Chloroform). *F.*: 182° (M.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe (M.).

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

1. 1-Oxy-9-oxo-9,10-dihydro-acridin, 1-Oxy-acridon
(1-Oxy-acridol) $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.



1-Methoxy-acridon $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus

3-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphor-pentachlorid und Aluminiumchlorid in siedendem Benzol (KLEGL, FEHRLE, B. 47, 1638). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol oder Eisessig). F: 346–348°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Eisessig. Löslich in verd. Säuren. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: ca. 200° (Zers.).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{11}O_2N$.

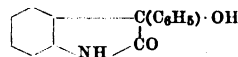
1. 2-Oxy-3-oxo-2-phenyl-indolin $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C(C_6H_5) \cdot OH$.

2-Methoxy-3-oxo-2-phenyl-indolin (?) $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$ (?).

B. Aus 3-Oxo-2-phenyl-indolenin und Methanol bei Gegenwart von etwas Kaliumhydroxyd (KALB, BAYER, B. 45, 2160). — Blättchen (aus Methanol). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

[2-Phenyl-indolyl-(3)]-[3-oxo-2-phenyl-indolyl-(2)]-äther (?) $C_{28}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C(C_6H_5) \cdot O \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(C_6H_5) \\ \text{C}_6H_4 \end{smallmatrix} NH$ (?). B. Aus 2-Phenyl-indoxyl und 3-Oxo-2-phenyl-indolenin in Lösung (KALB, BAYER, B. 45, 2162); tritt daher bei der Oxydation von 2-Phenyl-indoxyl und bei der Reduktion von 3-Oxo-2-phenyl-indolenin als schwer lösliches Zwischenprodukt auf (K., B.). Durch Kochen von 2-Phenyl-indoxyl mit Benzol an der Luft (K., B.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 180–181° (unter Rotfärbung). Löslich in siedendem Toluol oder Xylol unter Orangefärbung; die Lösungen werden beim Abkühlen gelb.

2. 3-Oxy-2-oxo-3-phenyl-indolin, 3-Phenyl-dioxindol $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.



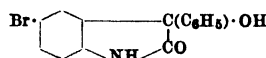
B. Aus Isatin und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHN, M. 31, 750). Aus 3-Oxo-2-phenyl-indolenin und aus 3-Imino-2-phenyl-indolenin beim Kochen mit verd. Natronlauge und etwas Alkohol (KALB, BAYER, B. 45, 2162). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213° (unkorr.) (Ko.; KA., B.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Äther, leicht in verd. Essigsäure (Ko.).

O-Acetyl-3-phenyl-dioxindol $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(C_6H_5) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} (O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO$. B. Aus 3-Phenyl-dioxindol und Acetanhydrid bei 145° (KOHN, OSTERSETZER, M. 32, 910). — Prismen (aus Benzol). F: 141°.

1-Methyl-3-phenyl-dioxindol $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(C_6H_5) \\ \text{N}(CH_3) \end{smallmatrix} (OH) \cdot CO$. B. In geringer Menge aus N-Methyl-isatin und Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (KOHN, OSTERSETZER, M. 34, 1748). — Blättrige Krystalle (aus Wasser). F: 139°.

1-Methyl-3-phenyl-dioxindol-methyläther $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(C_6H_5) \\ \text{N}(CH_3) \end{smallmatrix} (O \cdot CH_3) \cdot CO$. B. Durch Einw. von Dimethylsulfat und verd. Kalilauge auf 3-Phenyl-dioxindol (KOHN, OSTERSETZER, M. 32, 909) oder auf 1-Methyl-3-phenyl-dioxindol (K., O., M. 34, 1749). — Blätter (aus verd. Methanol). F: 82,5–83°.

5-Brom-3-phenyl-dioxindol $C_{14}H_9O_2NBr$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. B. Aus 5-Brom-isatin und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHN, OSTERSETZER, M. 32, 914). — Prismen (aus Alkohol). F: 243° (Zers.).

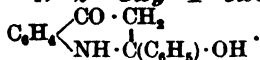
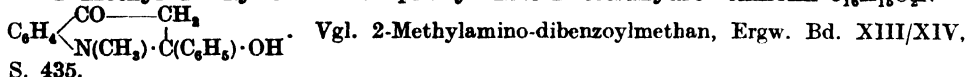


3-[4-Brom-phenyl]-dioxindol $C_{14}H_9O_2NBr = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(C_6H_4Br) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} (OH) \cdot CO$. B. Aus Isatin und 4-Brom-phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHN, M. 31, 751). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193–195° (unkorr.).

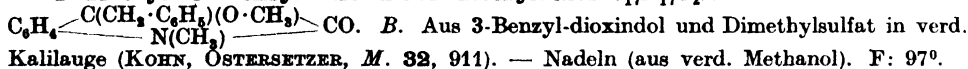
3. 3-Oxo-1-[4-oxy-phenyl]-isoindolin, 3-[4-Oxy-phenyl]-phthalimidin
 $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}(C_6H_4 \cdot OH) \end{smallmatrix} NH$.

2-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin $C_{20}H_{15}O_2N =$

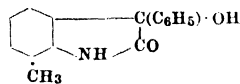
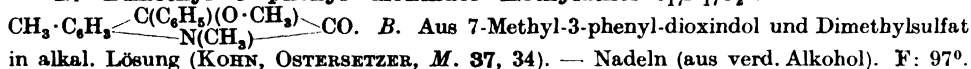
$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} CH(C_6H_4 \cdot OH) \begin{array}{c} \diagup N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \end{array}$. B. Beim Kochen von 3-[4-Oxy-phenyl]-phthalid mit Anilin und Anilinhydrochlorid (R. MEYER, FISCHER, B. 44, 1952). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 267°. Unlöslich in konz. Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe. Gibt mit Alkalilauge farblose Lösungen.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{13}O_2N$.**1. 2-Oxy-4-oxo-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{15}H_{13}O_2N =$ **1-Methyl-2-oxy-4-oxo-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{16}H_{15}O_2N =$ **2. 3-Oxy-2-oxo-3-benzyl-indolin, 3-Benzyl-dioxindol** $C_{15}H_{13}O_2N =$

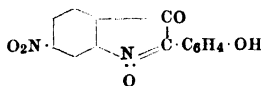
$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(CH_2 \cdot C_6H_5)(OH) \\ \diagdown \end{array} NH \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array}$ bzw. desmotrope Form. B. Aus Isatin und Benzylmagnesiumbromid in Äther (KOH, M. 31, 750). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171—173°. Löslich in siedendem Wasser.

1-Methyl-3-benzyl-dioxindol-methyläther $C_{17}H_{17}O_2N =$ **3. 3-Oxy-2-oxo-7-methyl-3-phenyl-indolin, 7-Methyl-3-phenyl-dioxindol** $C_{15}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende

Formel, bezw. desmotrope Form. B. Aus 7-Methyl-isatin und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOH, ÖSTERSETZER, M. 37, 33). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174°.

**1.7-Dimethyl-3-phenyl-dioxindol-methyläther** $C_{17}H_{17}O_2N =$ **i) Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-19}O_2N$.**1. 3-Oxo-2-[4-oxy-phenyl]-indolenin** $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} N \begin{array}{c} \diagup C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \diagdown \end{array}$

6-Nitro-3-oxo-2-[4-oxy-phenyl]-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-[4-oxy-phenyl]-isatogen $C_{14}H_7O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Nitro-2-[4-acetoxy-phenyl]-isatogen durch Einwirkung von Kaliumcarbonat in Methanol (PREIFFER, A. 411, 139). — Tiefviolette Blättchen (aus Eisessig). F: 235—236° (Zers.). Löst sich in Ammoniak und in warmer Soda-Lösung unverändert mit tiefgrüner Farbe, in Kalilauge unter Zersetzung mit grüngelber, rasch in Gelb übergehender Farbe.



6-Nitro-3-oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-[4-methoxy-phenyl]-isatogen $C_{15}H_9O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} N \begin{array}{c} \diagup C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ \diagdown \end{array}$. B. Durch Behandeln von 2',4'-Dinitro-4-methoxy-stilben mit Chlor in siedendem Chloroform und Belichten der Lösung des Reaktionsprodukts in Pyridin (Pf., A. 411, 133, 134). — Braunviolette Blättchen (aus Eisessig oder Äthylbenzoat). F: 248°.

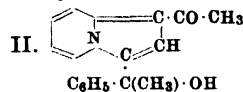
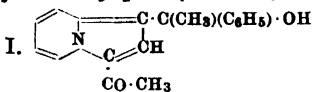
6-Nitro-3-oxo-2-[4-acetoxy-phenyl]-indolenin-1-oxyd, 6-Nitro-2-[4-acetoxy-phenyl]-isatogen $C_{16}H_9O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} N \begin{array}{c} \diagup C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\ \diagdown \end{array}$. B. Beim Belichten einer Lösung von 2',4'-Dinitro-4-acetoxy-stilbendichlorid in Pyridin (Pf., A. 411, 135). — Orangefarbene Blättchen (aus Pyridin oder Alkohol). F: 235°.

6-Nitro-3-oxo-2-[4-methyläthylacetoxy-phenyl]-indolenin-1-oxyl, 6-Nitro-2-[4-methyläthylacetoxy-phenyl]-isatogen $C_{19}H_{16}O_6N_2 =$

$O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ N(:O) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. B. Durch Behandeln von 2',4'-Dinitro-4-methyläthylacetoxy-stilben mit Chlor in Chloroform und Belichten einer Lösung des Reaktionsprodukts in Pyridin (Pf., A. 411, 138). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 216°. Löslich in methylalkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung mit tiefgrüner Farbe.

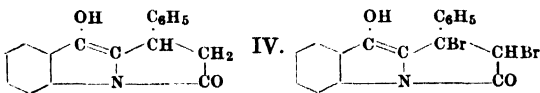
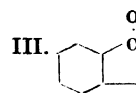
6-Nitro-3-oxo-2-[4-benzoyloxy-phenyl]-indolenin-1-oxyl, 6-Nitro-2-[4-benzoyloxy-phenyl]-isatogen $C_{21}H_{18}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ N(:O) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Behandeln von 2',4'-Dinitro-4-benzoyloxy-stilben mit Chlor in Chloroform und Belichten einer Lösung des Reaktionsprodukts in Pyridin (Pf., A. 411, 139). — Rote Blättchen (aus Xylol). F: 252°.

2. 3(oder 1)-[α -Oxy- α -phenyl-äthyl]-1(oder 3)-acetyl-pyrrocolin, 3(oder 1)-[α -Oxy- α -phenyl-äthyl]-1(oder 3)-acetyl-indolizin $C_{18}H_{17}O_2N$, Formel I oder II. B. Aus Picolid (S. 409) und Phenylmagnesiumbromid in Benzol (SCHOLTZ, FRAUDE, B. 46, 1077). — Nadeln (aus Essigester). F: 178°.



k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$.

1. Lactam der β -[3-Oxy-indolyl-(2)]-hydrozimtsäure $C_{17}H_{15}O_2N$, Formel III, bezw. desmotrope Form.



Lactam der $\alpha\beta$ -Dibrom- β -[3-oxy-indolyl-(2)]-hydrozimtsäure $C_{17}H_{11}O_2NBr_2$, Formel IV, bezw. desmotrope Form. B. Aus dem Lactam der β -[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure (S. 467) und Brom in Eisessig (SCHOLTZ, B. 51, 1649). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 265°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{15}O_2N$.

1. 4-Oxy-3.5-diphenyl-2-acetyl-pyrrol $C_{18}H_{15}O_2N =$

$$HO \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_5$$

$$C_6H_5 \cdot \overset{\overset{OH}{\parallel}}{C} \cdot NH \cdot \overset{\overset{CO \cdot CH_3}{\parallel}}{C} \cdot C_6H_5$$

4-Oxy-1.3.5-triphenyl-2-acetyl-pyrrol $C_{24}H_{19}O_2N =$

$$HO \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_5$$

$$C_6H_5 \cdot \overset{\overset{OH}{\parallel}}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{CO \cdot CH_3}{\parallel}}{C} \cdot C_6H_5$$

B. Aus 4-Acetoxy-1.3.5-triphenyl-2-acetyl-pyrrol (s. u.) beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung (WIDMAN, A. 400, 122). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180–181°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Löslich in sehr verd. Natronlauge mit gelber Farbe, durch Kohlendioxyd fällbar.

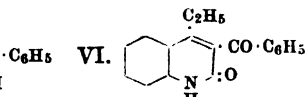
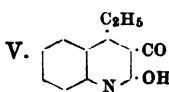
4-Acetoxy-1.3.5-triphenyl-2-acetyl-pyrrol $C_{26}H_{21}O_3N =$

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C \text{---} C \cdot C_6H_5$$

$$C_6H_5 \cdot \overset{\overset{OH}{\parallel}}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\overset{CO \cdot CH_3}{\parallel}}{C} \cdot C_6H_5$$

B. Aus 3-Oxy-1.2.4-triphenyl-pyrrol oder 3-Acetoxy-1.2.4-triphenyl-pyrrol durch Einw. von Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (WIDMAN, A. 400, 121). — Nadeln (aus Eisessig). F: 189–190°. Leicht löslich in siedendem Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

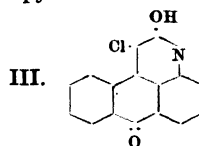
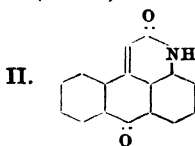
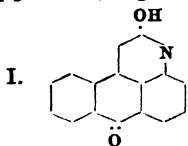
2. 2-Oxy-4-äthyl-3-benzoyl-chinolin bzw. **4-Äthyl-3-benzoyl-chinolin-(2)** $C_{18}H_{15}O_2N$, Formel V bzw. VI. **4-Äthyl-3-benzoyl-carbostyrol**. B. Durch Erhitzen von 2-Amino-propionphenon



mit 1 Mol Benzoylessigester auf 160–165° (WOHLICH, Ar. 251, 549). Beim Kochen von Benzoylessigsäure-[2-propionyl-anilid] mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (W., Ar. 251, 550). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Benzol.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-23} O_2 N$.1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16} H_9 O_2 N$.

1. **2-Oxy-4.5(CO)-benzoylen-chinolin** bzw. **4.5(CO)-Benzoylen-chinolon-(2)** $C_{16} H_9 O_2 N$, Formel I bzw. II, **Lactim** bzw. **Lactam** der [4-Amino-anthron-(9)-yliden-(10)]-essigsäure, **4.5(CO)-Benzoylen-carbostyryl**, **Anthrapyridon**, **Pyridanthron** (S. 596). B. Aus Anthrapyridon-carbonsäure-(3') bei

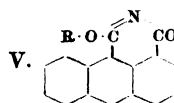
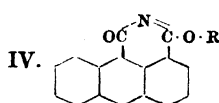


raschem Erhitzen auf 280° (Höchstler Farb., D. R. P. 250885; C. 1912 II, 1319; *Frdl.* 11, 578). — Gibt mit Chlor in Nitrobenzol bei 120° 3'-Chlor-anthrapyridon (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 264010; C. 1913 II, 1180; *Frdl.* 11, 580). Liefert mit Phosphorpentachlorid 2-Chlor-4.5(CO)-benzoylen-chinolin (S. 324) (H. F., D. R. P. 256297; C. 1913 I, 758; *Frdl.* 11, 579).

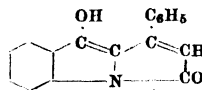
3-Chlor-4.5(CO)-benzoylen-carbostyryl, 3'-Chlor-anthrapyridon $C_{16} H_8 O_2 NCl$, Formel III, bzw. desmotrope Form. B. Durch Einw. von Chlor auf Anthrapyridon in Nitrobenzol bei 120° (BAYER & Co., D. R. P. 264010; C. 1913 II, 1180; *Frdl.* 11, 580). Die Pyridinverbindung (s. u.) entsteht beim Kochen von 1-Chloracetamino-anthrachinon mit Pyridin (B. & Co., D. R. P. 290984; C. 1916 I, 778; *Frdl.* 12, 505). — Gelbe Nadeln (aus o-Nitro-toluol). Schmilzt nicht bis 300°; sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure und in verd. Alkalien mit gelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 264010). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in Alkohol + Pyridin 3'-Oxy-anthrapyridon (S. 473) (B. & Co., D. R. P. 268793; C. 1914 I, 316; *Frdl.* 11, 581). — Verbindung mit Pyridin $C_8 H_5 N + C_{16} H_8 O_2 NCl$. Gelblich. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 290984). Färbt tannierte Baumwolle gelb.

2. **Verbindung** $C_{16} H_9 O_2 N$, Formel IV oder V (R = H) ist desmotrop mit Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-imid.

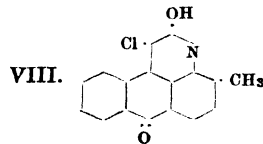
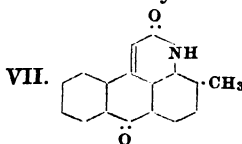
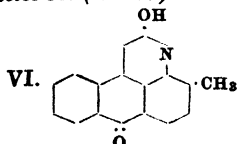
Methyläther einer Enolform des Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-imide $C_{17} H_{11} O_2 N$, Formel I oder II (R = CH_3). B. Durch Behandlung von Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-monoamid(?) (Ergw. Bd. IX, S. 417) mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (KARDOS, B. 46, 2088). — F: 170—171°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17} H_{11} O_2 N$.1. **Lactam** der β -[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure

(„8-Oxy-3-keto-1-phenyl-[propenyl-2.1-indol]“) $C_{17} H_{11} O_2 N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. B. Beim Kochen von 2-Phenacylamino-benzoesäure mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid (SCHOLTZ, B. 51, 1649). — Nadeln (aus Pyridin). F: 288°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Aceton, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge β -[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure (S. 560). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung.



2. **2-Oxy-8-methyl-4.5(CO)-benzoylen-chinolin** bzw. **8-Methyl-4.5(CO)-benzoylen-chinolon-(2)** $C_{17} H_{11} O_2 N$, Formel VI bzw. VII, **Lactim** bzw. **Lactam** der [4-Amino-3-methyl-anthron-(9)-yliden-(10)]-essigsäure, **8-Methyl-4.5(CO)-benzoylen-carbostyryl**, **2-Methyl-anthrapyridon**, **2-Methyl-pyridanthron** (S. 597). B. Aus 1-Acetamino-2-methyl-anthrachinon durch Einw. alkal. Kondensationsmittel (BAYER & Co., D. R. P. 264010; C. 1913 II, 1180; *Frdl.* 11, 580). — Liefert bei der Einw. von Chlor in Nitrobenzol bei 120° 3'-Chlor-2-methyl-anthrapyridon (S. 468).



3-Chlor-8-methyl-4.5(CO)-benzoylen-carbostyryl, 8'-Chlor-2-methyl-anthra-pyridon $C_{17}H_{10}O_2NCl$, Formel VIII auf S. 467, bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Einw. von Chlor auf 2-Methyl-anthrapyridon in Nitrobenzol bei 120° (BAYER & Co., D. R. P. 264010; *C.* 1913 II, 1180; *Frdl.* 11, 580). — Grünlichgelbe Krystalle. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Gibt mit alkoh. Natronlauge ein orangefarbenes Natriumsalz.

3. 3-Oxy-2-oxo-3- α -naphthyl-indolin, 3- α -Naphthyl-dioxindol $C_{16}H_{12}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)(OH) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und α -Naphthylmagnesiumbromid in Äther (KOH, *M.* 31, 750). — Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). Verfärbt sich oberhalb 200°; F: 233°.

1-Methyl-3- α -naphthyl-dioxindol $C_{16}H_{14}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)(OH) \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} CO$. *B.* Aus N-Methyl-isatin und α -Naphthylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (KOH, OSTERSETZER, *M.* 34, 1750). — Hellgraubraunes Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin). F: 152—153°.

4. 5-Oxy-3-phenyl-4-cinnamoyl-pyrrol $C_{19}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$
 $HO \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot NH \cdot \overset{\parallel}{C}H$

5-Methoxy-1.3-diphenyl-4-cinnamoyl-pyrrol $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$
 $CH_3 \cdot O \cdot \overset{\parallel}{C} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{\parallel}{C}H$. *B.* Aus 2-Methoxy-1.4-diphenyl-3-acetyl-pyrrol und Benzaldehyd in heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ALMSTRÖM, *A.* 416, 287). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 111—112°.

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

3-Oxo-1-phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-isoindolin, 3-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot OH) \end{smallmatrix} NH$.

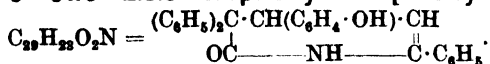
2.3-Diphenyl-3-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown C(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot OH) \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-phthalid mit Anilin und Anilinhydrochlorid (R. MEYER, FISCHER, *B.* 44, 1954). — Tafeln (aus Eisessig). F: 276°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Löst sich allmählich in Alkalien.

n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_2N$.

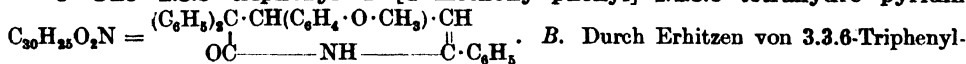
2-[α -Oxy-benzhydryl]-3-benzoyl-pyridin bezw. 3-Oxy-1.1.3-triphenyl-7-aza-phthalan $C_{25}H_{19}O_2N$,
 Formel I bezw. II. *B.* Aus Chinolinsäure- α -methylester und ca. 6 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther + Anisol (SIMONIS, COHN, *B.* 47, 1244). — Prismen (aus Alkohol). F: 230° bis 231°. — Liefert mit Natriumamalgam in Alkohol eine Verbindung vom Schmelzpunkt 80—82°, die in Benzol mit konz. Schwefelsäure das Sulfat des 5.8-Diphenyl-6.7-benzo-chinolins (S. 186) gibt. Liefert kein Oxim. 3-Oxy-1.1.3-triphenyl-7-aza-phthalan liefert beim Ersetzen des Hydroxyls durch Brom 3-Brom-1.1.3-triphenyl-7-aza-phthalan (Syst. No. 4206). Gibt ein Acetylderivat (Syst. No. 4233). — Pikrat $C_{25}H_{19}O_2N + C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Nadeln. F: 124—126°.

o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-36} O_2 N$:

6 - Oxo - 2.5.5 - triphenyl - 4 - [4 - oxy - phenyl] - 1.4.5.6 - tetrahydro - pyridin



6 - Oxo - 2.5.5 - triphenyl - 4 - [4 - methoxy - phenyl] - 1.4.5.6 - tetrahydro - pyridin

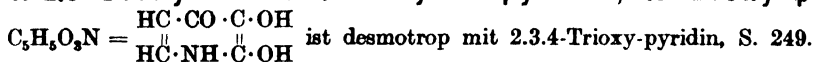
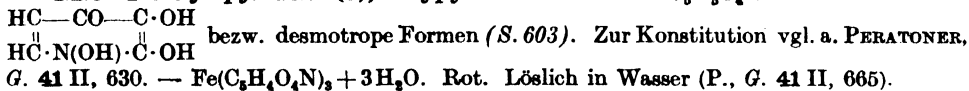
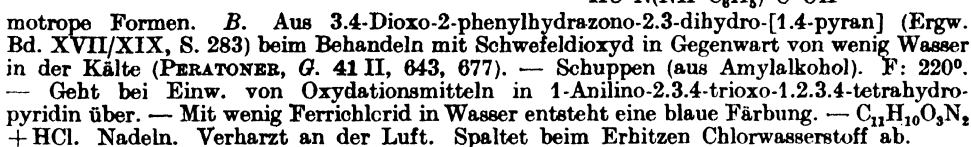
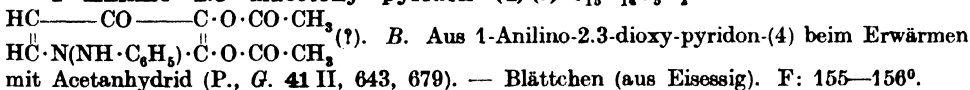
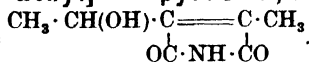
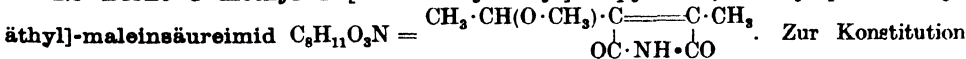


4-[4-methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-pyron-(2) (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 340) mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° (STAUDINGER, ENDLE, A. 401, 285). — Prismen (aus Aceton). F: 230—231°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-5} O_3 N$.

1. 2.3 - Dioxy - 4 - oxo - 1.4 - dihydro - pyridin, 2.3 - Dioxy - pyridon - (4)

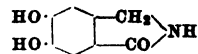
1.2.3 - Trioxypyridon - (4), Oxypyromekazonsäure $C_6H_5O_4N =$ 1 - Anilino - 2.3 - dioxy - pyridon - (4) $C_{11}H_{10}O_3N_2 =$ 1 - Anilino - 2.3 - diacetoxypyridon - (4) (?) $C_{15}H_{14}O_5N_2 =$ 2. 2.5 - Dioxo - 3 - methyl - 4 - [α - oxy - äthyl] - Δ³ - pyrrolin, Methyl - [α - oxy - äthyl] - maleinsäureimid $C_7H_5O_3N =$ 2.5 - Dioxo - 3 - methyl - 4 - [α - methoxy - äthyl] - Δ³ - pyrrolin, Methyl - [α - methoxy -

vgl. KÜSTER, MAURER, H. 133 [1924], 133; K., M., PALM, B. 59 [1926], 1018; H. FISCHER, TREIBS, HUMMEL, H. 185 [1929], 38. — B. Bei der Oxydation von Hämatoporphyrin-dimethyläther mit Chromschwefelsäure (K., BAUER, H. 94, 188). — Krystalle (aus Wasser). F: 59°. — Entwickelt beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$.1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_7O_3N$.

1. **3.7-Dioxy-2-oxo-indolin, 7-Oxy-dioxindol** $C_8H_7O_3N$,  s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form.

3-Oxy-7-methoxy-2-oxo-indolin, 7-Methoxy-dioxindol $C_8H_7O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH(OH) \\ \backslash \\ NH \end{smallmatrix} CO$. B. Aus 7-Methoxy-isatin bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure (KALLE & Co., D. R. P. 217556; C. 1910 I, 489; *Frdl.* 9, 1195). — Nur in Lösung bekannt. — Überführung in Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen: K. & Co.

2. **5.6-Dioxy-1-oxo-isotindolin, 5.6-Dioxy-phthalimidin** $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. 

2-Methyl-5.6-dimethoxy-phthalimidin $C_{11}H_{13}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \backslash \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot CH_3$. B. Aus 2-Methyl-5.6-dimethoxy-phthalimidin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen auf 170—180° (MASON, PERKIN, *Soc.* 105, 2019). — Nadeln (aus Wasser). F: 145—146°. Leicht löslich in heißem Wasser und Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung N-Methyl-metahemipinimid (S. 478).

2. **6.7-Dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 6.7-Dioxy-3.4-dihydro-isocarbostyryl** $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. 

2-Methyl-6.7-dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{10}H_{11}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \backslash \\ CO \cdot N \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. B. Aus 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 145—150° unter Druck (PYMAN, *Soc.* 97, 271). — Krystalle (aus Alkohol). F: 279° (korr.). Schwer löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol. — Löst sich in wäßr. Ammoniak, Soda-Lösung und Natronlauge mit gelber Farbe; die Lösungen werden an der Luft dunkel. Gibt mit Ferrichlorid in Wasser eine grüne Färbung.

2-Methyl-6(oder 7)-oxy-7(oder 6)-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{11}H_{13}O_3N = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \backslash \\ CO \cdot N \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. B. Aus 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—135° unter Druck (P., *Soc.* 97, 271). — Tafeln (aus Alkohol). F: 210° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, sehr schwer in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit wäßr. Ferrichlorid-Lösung keine Färbung. — Natriumsalz. Krystalline Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Methyl-oorydaldin $C_{11}H_{13}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \backslash \\ CO \cdot N \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ (S. 605). B. Aus 4.5-Dimethoxy-2-[β-(methyl-formyl-amino)-äthyl]-benzoesäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 683) beim Erhitzen für sich auf 230° oder mit 5%iger Schwefelsäure auf 140—150° (PERKIN, *Soc.* 109, 925). Aus 2-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumchlorid beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (PYMAN, *Soc.* 97, 269). Aus 6.7-Dimethoxy-2-methyl-1-[3.4-methylenedioxy-2-methyl-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin („Tetrahydroanhydro-isokryptopin“; Syst. No. 4441) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton, neben anderen Produkten (P., *Soc.* 115, 753). — F: 126—127° (P., *Soc.* 109, 925). Kp_{16} : 244° (korr.) (Py.). Bildet ein in Nadeln krystallisierendes, in Wasser schwer lösliches, unbeständiges Hydrat, das zwischen 40° und 70° schmilzt und an der Luft das Wasser verliert (Py.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad 2-Methyl-5(oder 8)-nitro-6.7-dimethoxy-isochinolin-(1) (Py.). Bei Einw. von konz. Salzsäure unter Druck entsteht bei 130—135° 2-Methyl-6(oder 7)-oxy-7(oder 6)-methoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, bei 145—150° 2-Methyl-6.7-dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, bei 170—175° N-Methyl-3.4-dioxy-β-phenäthylamin (Py.).

2-Äthyl-6.7-dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{11}H_{13}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \backslash \\ CO \cdot N \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$. B. Aus 2-Äthyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 175° (PYMAN, *Soc.* 97, 274). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 214—215° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.


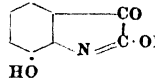
2-Äthyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Äthyl-corydaldin
 $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO-N \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ (S. 606). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 175° 2-Äthyl-6.7-dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und N-Äthyl-3.4-dioxy- β -phenäthylamin (P., Soc. 97, 274).

2-Propyl-6.7-dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{13}H_{19}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO-N \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ B. Aus 2-Propyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 175° (P., Soc. 97, 275). — Tafeln (aus Alkohol). F: $184-185^\circ$ (korr.).

2-Propyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Propyl-corydaldin $C_{14}H_{19}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO-N \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ (S. 606). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 175° 2-Propyl-6.7-dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und N-Propyl-3.4-dioxy- β -phenäthylamin (P., Soc. 97, 275).

2-Methyl-5(oder 8)-nitro-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin
 $C_{13}H_{14}O_5N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2) \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO-N \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ B. Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Kryptopin (Syst. No. 4447) mit Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad (PERKIN, Soc. 109, 891). — Orangerote Krystalle (aus Eisessig). F: $245-250^\circ$ (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$.

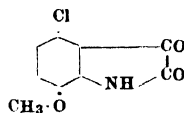
1. 7-Oxy-2.3-dioxo-indolin bzw. **2.7-Dioxy-3-oxo-indolenin** $C_8H_5O_3N$, I.  II. 

Formel I bzw. II, 7-Oxy-isatin.

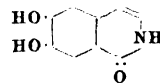
7-Methoxy-isatin $C_8H_7O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Form (S. 607). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (KALLE & Co., D. R. P. 217556; C. 1910 I, 489; Frdl. 9, 1195). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 7-Methoxy-dioxindol.

1-Methyl-7-methoxy-isatin $C_{10}H_9O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. B. Man oxydiert das methylschwefelsaure Salz des 1-Methyl-8-methoxy-chinoliniumhydroxyds (S. 222) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat und erwärmt das Reaktionsgemisch mit verd. Mineralsäuren (KAUFMANN, ROTHLIN, B. 49, 582). — Rote Nadeln. F: 187° . Löst sich in ca. 45 Tln. Alkohol und in ca. 1200 Tln. Äther in der Hitze; schwer löslich in kaltem Wasser. — Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Gibt mit thiophenhaltigem Benzol ein blaues Kondensationsprodukt.

4-Chlor-7-methoxy-isatin $C_8H_5O_3NCl$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. B. Beim Erwärmen von Isonitrosoacet-[5-chlor-2-methoxy-anilid] (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 119) mit konz. Schwefelsäure auf $80-95^\circ$ und Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser (SANDMEYER, Helv. 2, 241; GEIGY A.-G., D. R. P. 320647; C. 1920 IV, 223; Frdl. 13, 450). — Dunkelrote Krystalle. F: 240° .



2. 6.7-Dioxy-1-oxo-1.2-dihydro-isochinolin, 6.7-Dioxy-isochinolon-(1), 6.7-Dioxy-isocarbostyryl $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.



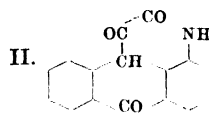
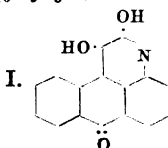
2-Methyl-6.7-dimethoxy-isochinolon-(1), 2-Methyl-6.7-dimethoxy-isocarbostyryl
 $C_{13}H_{13}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH:CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO-N \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ (S. 609). B. Aus N-Methyl-isopapaverin (S. 258) bei Einw. von Methyljodid in der Hitze, Überführung des entstandenen quaternären Jodids in die entsprechende Base und folgender Oxydation mit Kaliumpermanganat (HAMILTON, ROBINSON, Soc. 109, 1036). Aus dem methylschwefelsauren Salz des N-Methyl-papaveraldiniumhydroxyds (S. 481) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge, neben anderen Produkten (MASON, PERKIN, Soc. 105, 2021). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure 2-Methyl-5(oder 8)-nitro-6.7-dimethoxy-isochinolon-(1) (PYMAN, Soc. 97, 271; M., PR.). — $C_{13}H_{13}O_3N + HCl$ (M., PR.).

C1=CC=C(C=C1)C(=O)C(=C2C=CC(=C2)C(OC)OC)C3=CC=CC=C3C4=CC=CC=C4C

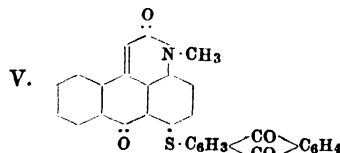
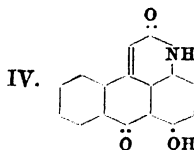
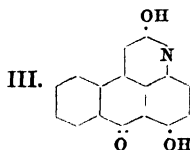
f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-23} O_3 N$.1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_9O_3N$.

1. **2,3-Dioxy-4,5(CO)-benzoylen-chinolin** bzw. **2,3-Dioxo-4,5(CO)-benzoylen-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin** $C_{16}H_9O_3N$, Formel I bzw. II, **3-Oxy-4,5(CO)-benzoylen-carbostyryl**, **3'-Oxy-anthrapyridon**, **3'-Oxy-pyridanthron**.

B. Aus 3'-Chlor-anthrapyridon beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge in Pyridin (BAYER & Co., D.R.P. 268793; C. 1914 I, 317; *Frdl.* 11, 581). — Nadeln (aus o-Nitro-toluol). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Färbt chromgebeizte Wolle gelbbraun.

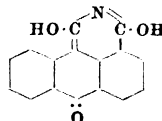


2. **2,6-Dioxy-4,5(CO)-benzoylen-chinolin** bzw. **6-Oxy-2-oxo-4,5(CO)-benzoylen-1,2-dihydro-chinolin** $C_{16}H_9O_3N$, Formel III bzw. IV, **6-Oxy-4,5(CO)-benzoylen-carbostyryl**, **4-Oxy-anthrapyridon**, **4-Oxy-pyridanthron**.



1-Methyl-6-[anthrachinonyl-(2)-mercapto]-4,5(CO)-benzoylen-carbostyryl, 1'-Methyl-4-[anthrachinonyl-(2)-mercapto]-anthrapyridon $C_{31}H_{17}O_4NS$, Formel V. B. Aus 1'-Methyl-4-brom-anthrapyridon (*Hptw. Bd. XXI, S. 540*) beim Erhitzen mit 2-Mercapto-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Natriumacetat (BAYER & Co., D.R.P. 274357; C. 1914 I, 2127; *Frdl.* 12, 441). — Orangerote Nadeln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulichroter Farbe. — Färbt Baumwolle orangegelb.

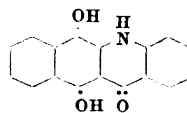
3. **1,3-Dioxy-4,5(CO)-benzoylen-isochinolin** $C_{16}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Aus 4,10-Oxalyl-anthron-(9)-monoxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 483) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (LIEBERMANN, KARDOS, B. 47, 1206). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.



2. 1,4-Dioxy-9-oxo-9,10-dihydro-2,3-benzo-acridin,

1,4-Dioxy-2,3-benzo-acridon $C_{17}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende

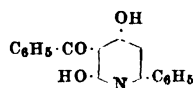
Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Aus 1,4,9-Trioxo-1,4,9,10-tetrahydro-2,3-benzo-acridin (S. 474) in siedendem Alkohol beim Behandeln mit einer kalten wäßrigen $Na_2S_2O_4$ -Lösung (LEŚNIAŃSKI, B. 51, 699). — Violettes Pulver. F: 317° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und anderen organischen Lösungsmitteln. — Geht an der Luft in 1,4,9-Trioxo-1,4,9,10-tetrahydro-2,3-benzo-acridin über. Die blauen alkalischen Lösungen scheiden an der Luft rote Alkalisalze des 1,4,9-Trioxo-1,4,9,10-tetrahydro-2,3-benzo-acridins aus.



Monoacetylderivat $C_{19}H_{13}O_3N = C_{17}H_{10}O_3N(CO \cdot CH_3)$. B. Aus 1,4-Dioxy-2,3-benzo-acridon beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (LEŚNIAŃSKI, B. 51, 700). — Orangerote Krystalle (aus Eisessig). F: 292° (korr.). — Wird durch heiße Alkalien verseift.

3. 4,6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin $C_{18}H_{13}O_3N$, s.

nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen (S. 617). B. Zur Bildung aus Dehydrobenzoylessigsäure durch Einw. von Ammoniak vgl. PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, B. 44, 2830; *Ж.* 43, 1194. Aus 1-Methyl-4,6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin (S. 440) oder 4,6-Dioxo-1,2-diphenyl-5-benzoyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin (S. 441) beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak (P.-KR., SCH., B. 44, 3653; *Ж.* 44, 304). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° 2,6-Diphenyl-pyridon-(4) (P.-KR., SCH., B. 44, 2829; *Ж.* 43, 1197). Beim Erwärmen mit schwacher wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit schwacher alkoh. Kalilauge entsteht Dehydrobenzoylessigsäure (SCH., P.-KR., B. 45, 3229; *Ж.* 45, 174). Beim Kochen mit starker

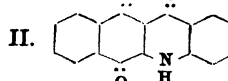
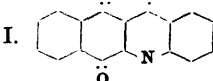


alkoholischer Kalilauge bildet sich 2.6-Diphenyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3) (P.-KR., SCH., B. 44, 2828; Ж. 43, 1196). Bei Einw. von alkoh. Methylamin-Lösung bei Zimmertemperatur entsteht 1-Methyl-4.6-dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (P.-KR., SCH., B. 44, 3653; Ж. 44, 303). Erhitzt man mit alkoh. Methylamin-Lösung im Rohr auf 135—150°, so erhält man die Verbindung $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH[C(NH \cdot CH_3)_2 \cdot OH] \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ (Ergw. Bd. X, S. 427) (SCH., B. 47, 690; Ж. 47, 673).

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-25} O_3 N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_9O_3N$.

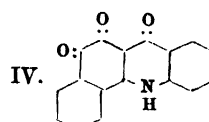
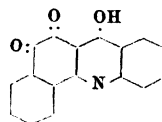
1. **9-Oxy-1.4-dioxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-acridin, 4-Oxy-2.3-phthalyl-chinolin** bezw. **1.4.9 - Trioxo - 1.4.9.10 - tetrahydro - 2.3 - benzo - acridin, 2.3 - Benzo - acridonchinon - (1.4), 2.3-Phthalyl-chinolon-(4)** $C_{17}H_9O_3N$. Formel I bezw. II. B. Aus 2-[2-Carb. oxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 538) beim Erhitzen mit



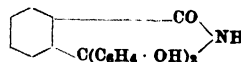
konz. Schwefelsäure (HAUSCHKA, J. pr. [2] 90, 466; LEŚNIAŃSKI, B. 51, 698). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol), orangegelbe Nadeln (durch Sublimation). F: 384° (L.). Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther (H.), sehr schwer löslich in Alkohol und Chloroform (H.), ziemlich leicht in Nitrobenzol und Pyridin (L.). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 9.10-Dihydro-2.3-benzo-acridin (L.). Beim Behandeln der Suspension in siedendem Alkohol mit einer kalten wäßrigen $Na_2S_2O_4$ -Lösung erhält man 1.4-Dioxy-2.3-benzo-acridon (L.). Mit Salpeterschwefelsäure in der Wärme bildet sich x.x-Dinitro-2.3-phthalyl-chinolon-(4) (L.). — Färbt Baumwolle aus blauer Küpe orangegelb (L.). — $KC_7H_7O_3N + H_2O$. Rote Nadeln (aus Wasser) (L.). — Silbersalz. Rotbrauner Niederschlag (L.). — $C_{17}H_9O_3N + 2HNO_3$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Aufbewahren (L.).

x.x-Dinitro-2.3-phthalyl-chinolon-(4) $C_{17}H_7O_7N_3 = NC_{17}H_7O_3(NO_2)_2$. B. Aus 2.3-Phthalyl-chinolon-(4) beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure (LEŚNIAŃSKI, B. 51, 700). — Gelbes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). F: 299° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol. Löslich in Alkalien mit roter Farbe. — Wird bei Einw. von Alkalien und wenig $Na_2S_2O_4$ violett und löst sich auf Zusatz von mehr $Na_2S_2O_4$ mit blaugrüner Farbe; aus der Lösung scheidet sich an der Luft ein rotvioletter Niederschlag ab.

2. **9-Oxy-1.2-dioxo-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridin** bezw. **1.2.9 - Trioxo-1.2.9.10-tetrahydro-3.4-benzo-acridin, 3.4-Benzo-acridonchinon-(1.2)** $C_{17}H_9O_3N$. Formel III bezw. IV. Diese Verbindung ist im Hptw. Bd. XXI, S. 570 unter Formel IV abgehandelt.



2. **3-Oxo-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-isoindolin, 3.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin, „Phenolphthaleinimid“** $C_{26}H_{14}O_3N$, s. nebenstehende Formel.



2-Acetyl-3.3-bis-[4-acetoxy-phenyl]-phthalimidin, O.O.N-Triacetyl-phenolphthaleinimid $C_{28}H_{18}O_6N = C_6H_4 \cdot \langle C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \rangle \cdot N \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 3.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin oder 3.3-Bis-[4-acetoxy-phenyl]-phthalimidin bei längerem Kochen mit Acetanhydrid (ODDO, VASSALLO, G. 42 II, 231). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin (MADDALENA). F: 238°.

2-Oxy-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin, „Phenolphthaleinoxim“ $C_{26}H_{14}O_4N = C_6H_4 \cdot \langle C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \rangle \cdot N \cdot OH$ (S. 620). Zur Bildung aus Phenolphthalein und Hydroxylamin in alkal. Lösung vgl. ORNDORFF, MURRAY, Am. Soc. 39, 679.

2-Oxy-3.3-bis-[3.5-dijod-4-oxy-phenyl]-phthalimidin, „3'.5'.3''.5''-Tetrajod-phenolphthalein-oxim“ $C_{26}H_{11}O_4NI_4 = C_6H_4 \cdot \langle C(C_6H_3I_2 \cdot OH)_2 \rangle \cdot N \cdot OH$. B. Aus 3'.5'.3''.5''. Tetrajod-phenolphthalein beim Behandeln mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Kalilauge bei 95° (ORNDORFF, MAHOOD, Am. Soc. 40, 944). — Tafeln. Zersetzt sich bei 135° und ist bei 170° flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Äther, löslich in Methanol, unlöslich in Petroläther. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

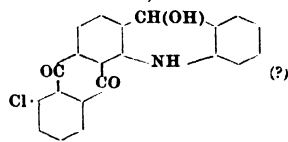
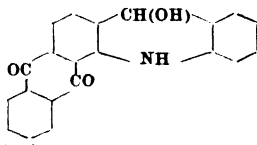
h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-29} O_3 N$.

9-Oxy-1'4'-dioxo-9.10.1'4'-tetrahydro-[naphtho-2'3':3.4-acridin], 9-Oxy-3.4-phthalyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Schwefelsäureester $C_{21}H_{13}O_3NS = HNC_{21}H_{11}(:O)_2 \cdot O \cdot SO_3H$. B. Das Sulfat entsteht aus 2-[Anthrachinonyl-(1-amino)-benzaldehyd beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,71) auf 110—115° (F. MAYER, STEIN, B. 50, 1319). — Sulfat $2C_{21}H_{13}O_3NS + H_2SO_4$. Krystalle (aus Schwefelsäure).

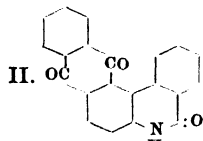
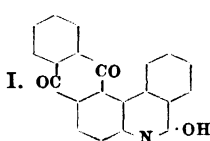
8'-Chlor-9-oxy-1'4'-dioxo-9.10.1'4'-tetrahydro-[naphtho-2'3':3.4-acridin] (P) $C_{21}H_{12}O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 9.8'-Dichlor-1'4'-dioxo-9.10.1'4'-tetrahydro-[naphtho-2'3':3.4-acridin] (S. 428) beim Erwärmen mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak auf dem Wasserbad (F. MAYER, LEVIS, B. 52, 1650). — Braunviolett Pulver.

Schwefelsäureester $C_{21}H_{12}O_3NClS = HNC_{21}H_{10}Cl(:O)_2 \cdot O \cdot SO_3H$. B. Aus 2-[5-Chlor-anthrachinonyl-(1-amino)-benzaldehyd beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 115° bis 120° (M., L., B. 52, 1651). — Dunkelviolette Krystalle (aus Schwefelsäure).

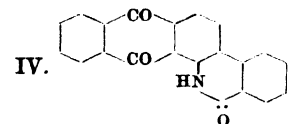
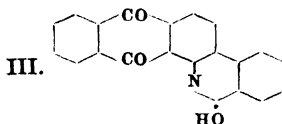
i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-31} O_3 N$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{11}O_3N$.

1. 9-Oxy-3.4-phthalyl-phenanthridin bzw. **9-Oxo-3.4-phthalyl-9.10-dihydro-phenanthridin** $C_{21}H_{11}O_3N$, Formel I bzw. II. Eine von der BASF (D. R. P. 236857; C. 1911 II, 324; *Frdl.* 10, 721) unter Formel II beschriebene Verbindung wurde von NAWIASKY (Z. ang. Ch. 26 III, 438) als 2-Phenyl-6.7-phthalyl-benzoxazol (Syst. No. 4298) erkannt.



2. 9-Oxy-1.2-phthalyl-phenanthridin bzw. **9-Oxo-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenanthridin** $C_{21}H_{11}O_3N$, Formel III bzw. IV. Eine von der BASF (D. R. P. 236857; C. 1911 II, 324; *Frdl.* 10, 721) unter Formel IV beschriebene Verbindung wurde von NAWIASKY (Z. ang. Ch. 26 III, 438) als 2-Phenyl-4.5-phthalyl-benzoxazol (Syst. No. 4298) erkannt.

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-35} O_3 N$.

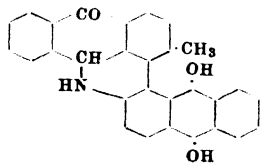
5-Oxo-2.3-diphenyl-4.4-bis-[4-oxy-phenyl]- Δ^2 -pyrrolin, 2.3-Diphenyl-4.4-bis-[4-oxy-phenyl]- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{28}H_{21}O_3N = (HO \cdot C_6H_4)_2C \cdot C \cdot C_6H_5 \cdot OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5$.

B. Aus 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin (S. 421) beim Behandeln mit Phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (RUHMANN, Soc. 97, 465). — Gelbe Tafeln. F: 220—221°. Schwer löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol.

l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-39} O_3 N$.

9'10'-Dioxy-5-methyl-1.8(CO)-benzoylen-1.2-dihydro-[anthraceno-2'1':3.4-isochinolin] $C_{29}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

9'10'(P)-Bis-[4-brom-benzoyloxy]-5-methyl-1.8(CO)-benzoylen-1.2-dihydro-[anthraceno-2'1':3.4-isochinolin] $C_{29}H_{17}O_3NBr_2 = HNC_{29}H_{15}(CH_3)(:O)(O \cdot CO \cdot C_6H_4Br)_2$. B. Aus 5-Methyl-3.4-phthalyl-8(CO)-9-benzoylen-phenanthridin (S. 448)

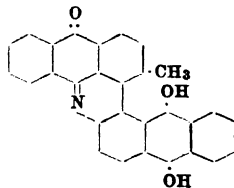


beim Erhitzen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und überschüssiger Natronlauge und Behandeln der wieder erkalteten violettblauen Küpe mit 4-Brom-benzoylchlorid in Äther (SCHOLL, DISCHENDORFER, B. 51, 448). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbes Pulver (aus Schwefelkohlenstoff + Petrol-äther), Krystalle (aus verd. Pyridin). F: 210° . Ziemlich leicht löslich. Die gelben Lösungen in Aceton und Benzol fluorescieren grün. — Bei Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht ein rot-braunes Salz, das im Überschuß von Lauge löslich ist.

m) Oxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-41}\text{O}_3\text{N}$.

9'.10'-Dioxy-5-methyl-1.8(CO)-benzoylen-[anthraceno-2'.1':3.4-isochinolin] $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, s. nebenstehende Formel.

9'.10' - Bis - [4 - brom - benzoyloxy] - 5 - methyl - 1.8 (CO) - benzoylen - [anthraceno - 2'.1':3.4 - isochinolin] $\text{C}_{43}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{NBr}_2 = \text{HNC}_{28}\text{H}_{11}(\text{CH}_3)(\text{:O})(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2$. B. Aus 5-Methyl-3.4-phthalyl-8(CO).9-benzoylen-phenanthridin (S. 448) beim Behandeln mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Natronlauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei $30-40^\circ$ und Zufügen einer äther. 4-Brom-benzoylchlorid-Lösung zu der auf Zimmer-temperatur abgekühlten roten Küpe (SCHOLL, DISCHENDORFER, B. 51, 447). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 318° (unkorr.; Zers.). — Liefert mit konz. Salzsäure ein rotes, ziemlich beständiges Salz. Wird durch kalte alkoholische Kalilauge nicht verändert.



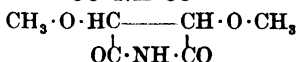
3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{O}_4\text{N}$.

3.4-Dioxy-2.5-dioxo-pyrrolidin, α,α' -Dioxy-bernsteinsäure-imid, Weinsäureimid, Tartrimid $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N} =$

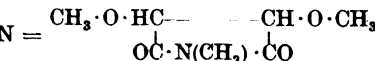


O.O-Dimethyl-d-tartrimid $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N} =$



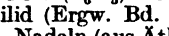
B. Aus rechts-drehendem α,α' -Dimethoxy-bernsteinsäure-monoamid (Ergw. Bd. III/IV, S. 179) beim Erhitzen mit Acetylchlorid (Young, Soc. 105, 1233). — Prismen (aus Benzol). F: $108-110^\circ$. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +178,5° (Wasser; c = 1,6), +241,2° (Alkohol; c = 1,6), +235,5° (Aceton; c = 1,6). — Die wäBr. Lösung reagiert sauer.

O.O.N-Trimethyl-d-tartrimid $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} =$



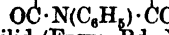
B. Aus O.O-Dimethyl-d-tartrimid beim Erhitzen mit Methyljodid und Silberoxyd in Aceton auf dem Wasserbad (Y., Soc. 105, 1234). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: $54-57^\circ$. Kp₁₅: $136-141^\circ$. Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, ziemlich leicht in Äther, fast unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: ca. +229° (Aceton; c = 1,3).

O.O-Dimethyl-N-phenyl-d-tartrimid, O.O-Dimethyl-d-tartranil $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} =$

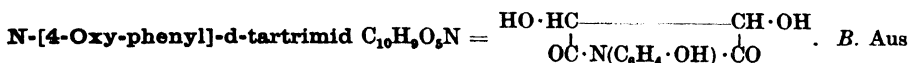


B. Aus rechtsdrehendem α,α' -Dimethoxy-bernsteinsäure-monoanilid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 273) beim Erhitzen mit Acetylchlorid (Y., Soc. 105, 1233). — Nadeln (aus Äther). F: 82° . Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Äther. $[\alpha]_D^{20}$: +198,2° (Aceton; c = 1,1).

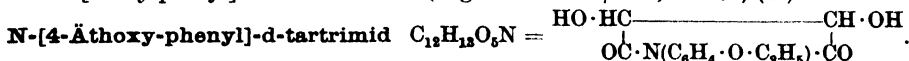
O.O-Diäthyl-N-phenyl-d-tartrimid, O.O-Diäthyl-d-tartranil $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} =$



B. Aus rechtsdrehendem α,α' -Diäthoxy-bernsteinsäure-monoanilid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 273) beim Erhitzen im Vakuum auf $165-175^\circ$ oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid (Y., Soc. 105, 1236). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: $56-58^\circ$. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +180,2° (Alkohol; c = 2,3), +182,2° (Aceton; c = 1,3), +237,4° (Benzol; c = 2,1).



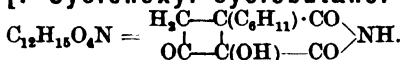
dem sauren Tartrat des 4-Amino-phenols (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 144) beim Erhitzen im Vakuum auf 200° (CASALE, G. 48 I, 115; vgl. a. MEDINGER, J. pr. [2] 66, 348). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 299° (korr.; Zers.) (C.). 100 g einer bei 13° gesättigten Lösung in Methanol enthalten 2,9 g (C.). $[\alpha]_D^{25}$: +119,6° (Methanol; c = 0,4) (C.). — Beständig gegen siedendes Wasser (C.). Liefert beim Erwärmen mit konz. Ammoniak auf 100° sowie beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die warme methylalkoholische Lösung N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartramid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 176) (C.). Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge entsteht N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartramsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 176) (C.).



dem sauren Tartrat des p-Phenetidins (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 146) beim Erhitzen auf 150—155° (CASALE, G. 47 II, 64). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 260° (korr.). 100 g einer bei 14° gesättigten Lösung in Methanol enthalten 1,5 g. $[\alpha]_D^{25}$: +115,7° (Methanol; c = 0,6). — Beständig gegen siedendes Wasser.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_4N$.

[1-Cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2)]-imid

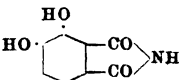


[1-Cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2)]-anil $C_{18}H_{19}O_4N = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11}) \cdot \text{CO} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{OC}-\text{C}(\text{OH})-\text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. Aus 1-Cyclohexyl-cyclobutanol-(2)-on-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-anilid-(1) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 281) beim Erhitzen auf 210° (INGOLD, THORPE, Soc. 115, 367). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199°.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_5O_4N$.

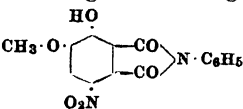
1. 4.5-Dioxy-1.3-dioxy-isotindolin, [3.4-Dioxy-phthalsäure]-imid, Norhemipinsäureimid $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel.



[3.4-Dimethoxy-phthalsäure]-imid, Hemipinsäureimid, Hemipinimid $C_{10}H_9O_4N = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \qquad | \\ \text{CO} \end{array} \text{NH}$ (S. 627). Wärmetönung der Bildung aus dem Anhydrid des Opiansäureoxims bei 71° und 96°: ROTH, Z. El. Ch. 16, 657. — Spezifische Wärme bei 46° bis 57°: 0,280 cal/g. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1099,0 kcal/Mol.

[3.4-Dioxy-phthalsäure]-anil, Norhemipinsäureanil $C_{14}H_9O_4N = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \qquad | \\ \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. Aus Hemipinsäure beim Erhitzen mit Anilin-hydrochlorid anfangs auf 170°, dann auf 210° (KLEMENC, B. 49, 1374). — F: 226°. Löslich in heißem Wasser und heißem Benzol. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

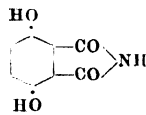
[6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anil, [4-Methyl-äther-6-nitro-norhemipinsäure]-anil $C_{15}H_{10}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus [6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anilid-(1) sowie aus [6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anilid-(2) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 274) beim Kochen mit Xylol (WECSCHEDER, KLEMENC, M. 32, 395). Aus [6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-methylester-(2)-anilid-(1) beim Erhitzen auf 198° (W., KL.). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 214—215°. Leicht löslich in Benzol.



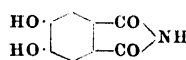
[6-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-phthalsäure]-anil $C_{17}H_{13}O_7N_2 = (\text{O}_2\text{N})(\text{CH}_3 \cdot \text{O})(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \qquad | \\ \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. Aus [6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anil beim Behandeln mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure

(W., KL., *M.* 32, 399). Aus den beiden Monoaniliden der 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 274) beim Kochen mit Acetanhydrid und wenig Schwefelsäure (W., KL., *M.* 32, 397). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 212—213°. Leicht löslich in Benzol. — Liefert beim Behandeln mit 2 Mol wäßriger Kalilauge anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 60° [6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-anilid-(2).

2. **4.7-Dioxy-1.3-dioxo-isoindolin, [3.6-Dioxy-phthalsäure]-imid** $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 629). B. Aus 3-Cyanhydrochinon-carbonsäure-(2)-methylester beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRUNNER, *M.* 34, 922). — F: 273—274°. Das Krystallwasser entweicht schon beim Aufbewahren an der Luft vollständig. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $PbC_8H_5O_4N + H_2O$. Rote Nadeln.



3. **5.6-Dioxy-1.3-dioxo-isoindolin, [4.5-Dioxy-phthalsäure]-imid, Normetahemipinsäureimid** $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel.



[4.5-Dimethoxy-phthalsäure]-imid, Metahemipinsäureimid, Metahemipininimid $C_{10}H_9O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NH$ (*S.* 630). B. Aus metahemipinsäurem Ammonium durch Erhitzen (PERKIN, *Soc.* 109, 930). Aus Metaopiansäureoxim (Ergw. Bd. X, S. 484) oder Metaopiansäureoxim-anhydrid (Syst. No. 4300) beim Erhitzen auf 130—140° (P., *Soc.* 109, 929, 930). Bei der Oxydation von Emetin (s. 4. Hauptabt.) mit Kaliumpermanganat (WINDAUS, HERMANN, *B.* 47, 1471). — Nadeln (aus Eisessig oder Acetophenon). F: 318° bis 320° (W., H.).

[4.5-Dimethoxy-phthalsäure]-methylimid, N-Methyl-metahemipininimid $C_{11}H_{11}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot CH_3$. B. Beim Eindampfen von Metahemipinsäure mit überschüssiger Methylamin-Lösung und Destillieren des Rückstandes (MASON, PERKIN, *Soc.* 105, 2021). Aus 2-Methyl-5.6-dimethoxy-phthalimidin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (M., P., *Soc.* 105, 2020). Aus 4.5-Dimethoxy-2-methylcarbamyl-phenylglyoxylsäure (Ergw. Bd. X, S. 516) bei der Oxydation mit Bromwasser, mit Permanganat, mit verd. Salpetersäure (M., P.) oder mit Wasserstoffperoxyd in salzsaurer Lösung (P., *Soc.* 109, 893). Aus dem methylschwefelsauren Salz des Papaveralin-hydroxy-methylats (*S.* 481) bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (M., P.). — Nadeln (aus Benzol). F: 266—267°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol und Petroläther, fast unlöslich in Wasser (M., P.). Die Lösung in Benzol fluoresciert schwach blau.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_4N$.

4.5-Dioxo-2-[4-oxy-phenyl]-3-acetyl-pyrrolidin $C_{13}H_{11}O_4N =$
 $OC-CH \cdot CO \cdot CH_3$
 $OC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bzw. desmotrope Formen.

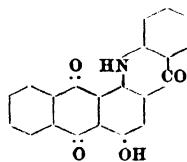
1-[2-Methoxy-phenyl]-4.5-dioxo-2-[4-methoxy-phenyl]-3-acetyl-pyrrolidin
 $C_{20}H_{19}O_5N =$
 $OC-N(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ B. Beim Behandeln von Acetylbrenztraubensäureäthylester mit Anisaldehyd und o-Anisidin in Benzol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 289247; *C.* 1916 I, 195; *Frdl.* 12, 795). — Krystalle. F: 218—220° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. Löslich in Alkalien. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure eine Verbindung $C_{20}H_{21}O_5N$ oder $C_{20}H_{23}O_5N$ (Krystalle; F: 189—190°).

4.5-Dioxo-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-3-acetyl-pyrrolidin $C_{20}H_{19}O_5N =$
 $OC-CH \cdot CO \cdot CH_3$
 $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ B. Beim Behandeln von Acetylbrenztraubensäure-äthylester mit Anisaldehyd und p-Anisidin in Benzol (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 289247; *C.* 1916 I, 195; *Frdl.* 12, 795). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 163—164°. Löslich in Alkohol und in Alkalien. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure eine Verbindung $C_{20}H_{21}O_5N$ oder $C_{20}H_{23}O_5N$ (Krystalle von bitterem Geschmack; unterhalb 100° sinternd).

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-31} O_4 N$.Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21} H_{11} O_4 N$.

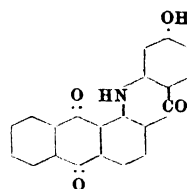
1. **2-Oxy-3,4-phthalyl-acridon, 4-Oxy-anthrachinon-2,1(N); 1',2'(N)-benzol-acridon** $C_{21} H_{11} O_4 N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.

2-p-Tolylmercapto-3,4-phthalyl-acridon $C_{26} H_{17} O_2 NS = HNC_{11} H_9 (:O)_2 \cdot S \cdot C_6 H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 1-Anilino-4-p-tolylmercapto-anthraquinon-carbonsäure-(2) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 712) beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in o-Dichlor-benzol auf dem Wasserbad (BASF, D. R. P. 248996; C. 1912 II, 399; *Frödl.* 11, 675). Aus 2-Chlor-3,4-phthalyl-acridon (S. 444) und Thio-p-kresol in alkoholisch-alkalischer Lösung oder in Nitrobenzol bei Gegenwart säurebindender Mittel (BASF). — Blauviolette Krystalle. Löslich in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe, die bald in Rotviolett umschlägt. — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe blau.



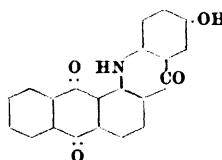
2. **6-Oxy-3,4-phthalyl-acridon, 4'-Oxy-anthrachinon-2,1(N); 1',2'(N)-benzol-acridon** $C_{21} H_{11} O_4 N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.

6-Methoxy-3,4-phthalyl-acridon $C_{22} H_{13} O_4 N = HNC_{11} H_9 (:O)_2 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-4-methoxy-benzoesäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 657) beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Behandeln des entstandenen Säurechlorids mit siedendem Nitrobenzol (ULLMANN, Dootson, B. 51, 22). — Weinrote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 350° (korr.). Löslich in Nitrobenzol mit roter Farbe, unlöslich in den gebräuchlichen niedrigsiedenden Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe rot.

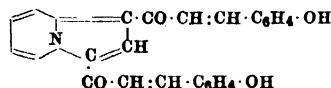


3. **7-Oxy-3,4-phthalyl-acridon, 5'-Oxy-anthrachinon-2,1(N); 1',2'(N)-benzol-acridon** $C_{21} H_{11} O_4 N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.

7-Methoxy-3,4-phthalyl-acridon $C_{22} H_{13} O_4 N = HNC_{11} H_9 (:O)_2 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 6-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-3-methoxy-benzoesäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol und Erhitzen des entstandenen Chlorids in Nitrobenzol (ULLMANN, Dootson, B. 51, 18). — Violette Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 308° (korr.). Unlöslich in Äther, Aceton und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Nitrobenzol, ziemlich leicht in heißem Pyridin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe violett.

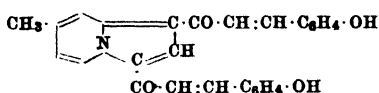
f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-33} O_4 N$.

1. **1,3-Bis-[4-oxy-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1,3-Bis-[4-oxy-cinnamoyl]-indolizin** $C_{26} H_{19} O_4 N$, s. nebenstehende Formel.



1,3-Bis-[4-methoxy-cinnamoyl]-pyrrocolin, 1,3-Bis-[4-methoxy-cinnamoyl]-indolizin („Dianisal-picolid“) $C_{28} H_{23} O_4 N = NC_5 H_5 (CO \cdot CH : CH \cdot C_6 H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. B. Aus Picolid (S. 409) und Anisaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCHOLTZ, FRAUDE, B. 46, 1077). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 212°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe.

2. **5-Methyl-1,3-bis-[4-oxy-cinnamoyl]-pyrrocolin; 5-Methyl-1,3-bis-[4-oxy-cinnamoyl]-indolizin** $C_{27} H_{21} O_4 N$, s. nebenstehende Formel.

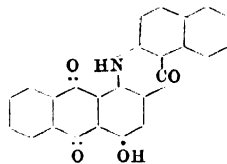


5-Methyl-1,3-bis-[4-methoxy-cinnamoyl]-pyrrocolin, 5-Methyl-1,3-bis-[4-methoxy-cinnamoyl]-indolizin („Dianisal-methylpicolid“) $C_{28} H_{23} O_4 N = NC_5 H_5 (CH_3)(CO \cdot CH : CH \cdot C_6 H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. B. Aus 5-Methyl-1,3-diacetyl-pyrrocolin (S. 411) und Anisaldehyd (SCHOLTZ, Ar. 251, 675). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 204°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-37}O_4N$.

7-Oxy-5.6-phthalyl-1.2-benzo-acridon, 4-Oxy-anthrachinon-2.1(N); 1'2'(N)-naphthalin-acridon $C_{25}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form.

7-p-Tolylmercapto-5.6-phthalyl-1.2-benzo-acridon $C_{32}H_{19}O_3NS = HNC_{25}H_{11}(:O)_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 1- β -Naphthyl-amino-4-p-tolylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in o-Dichlor-benzol auf dem Wasserbad (BASF, D. R. P. 248996; C. 1912 II, 399; Frdl. 11, 676). — Graublaues Pulver. Löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe grünlichblau.



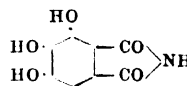
4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_5N$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_5O_5N$.

1. 4.5.6-Trioxy-1.3-dioxo-isoindolin, [3.4.5-Trioxy-phthalsäure]-imid $C_8H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel.

[3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure]-imid $C_{11}H_{11}O_5N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} NH$. B. Aus dem Ammoniumsalz der 3.4.5-Tri-



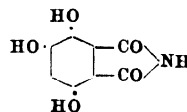
methoxy-phthalsäure beim Erhitzen (BARGELLINI, MOLINA, G. 42 II, 413; R. A. L. [5] 21 II, 150). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180°. Sublimiert unter vermindertem Druck bei ca. 220°. Löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, unlöslich in Petroläther. Die alkoh. Lösung fluoresciert grün.

[3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure]-anil $C_{17}H_{15}O_5N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_5$. B.

Aus [3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure]-anhydrid beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin (BARGELLINI, MOLINA, G. 42 II, 415; R. A. L. [5] 21 II, 150). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146° (B., M.), 146° (WINDAUS, C. 1911 I, 1638). Sublimiert unter vermindertem Druck bei ca. 220°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Petroläther (B., M.).

2. 4.5.7-Trioxy-1.3-dioxo-isoindolin, [3.4.6-Trioxy-phthalsäure]-imid $C_8H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel.

[3.4.6-Trimethoxy-phthalsäure]-imid $C_{11}H_{11}O_5N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} NH$. B. Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der



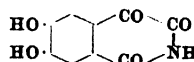
3.4.6-Trimethoxy-phthalsäure (BARGELLINI, G. 44 I, 190). — Nadeln (aus Alkohol). F: 244° bis 246°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, Benzol und Alkohol in der Hitze. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau.

[3.4.6-Trimethoxy-phthalsäure]-anil $C_{17}H_{15}O_5N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_5$. B.

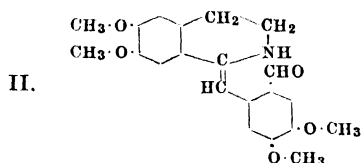
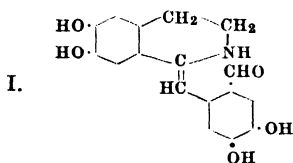
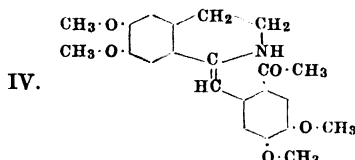
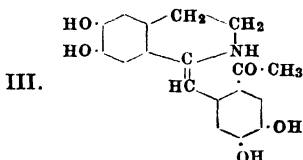
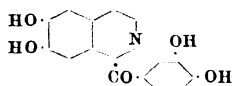
Beim Erwärmen von [3.4.6-Trimethoxy-phthalsäure]-anhydrid mit überschüssigem Anilin (B., G. 44 I, 191). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 201°. Löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_5N$.

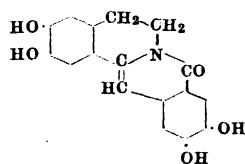
6.7-Dioxy-1.3.4-trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isoquinolin $C_8H_5O_5N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.



2-Methyl-6.7-dimethoxy-1.3.4-trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isoquinolin $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot NC_8H_7(:O)_3(O \cdot CH_3)_2$. B. Aus 4.5-Dimethoxy-2-methylcarbamyl-phenylglyoxylsäure (Ergw. Bd. X, S. 516) beim Kochen mit konz. Salzsäure (MASON, PERKIN, Soc. 105, 2020). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 270—271° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Methanol und Alkohol. Liefert beim Kochen mit Soda-Lösung 4.5-Dimethoxy-2-methylcarbamyl-phenylglyoxylsäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-19} O_5 N$.1. 6,7-Dioxy-1-[4,5-dioxy-2-formyl-benzal]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin $C_{17} H_{15} O_5 N$, Formel I.Dehydronorcoralydin $C_{21} H_{23} O_5 N$, Formel II, s. S. 260.2. 6,7-Dioxy-1-[4,5-dioxy-2-acetyl-benzal]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin $C_{18} H_{17} O_5 N$, Formel III.Dehydrocoralydin $C_{22} H_{25} O_5 N$, Formel IV, s. S. 261.d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-21} O_5 N$.1. 6,7-Dioxy-1-[3,4-dioxy-benzoyl]-isochinolin $C_{16} H_{11} O_5 N$, s. nebenstehende Formel.

6,7-Dimethoxy-1-[3,4-dimethoxy-benzoyl]-isochinolin-hydroxymethylat, Papaveraldin-hydroxymethylat, N-Methyl-papaveraldiniumhydroxyd $C_{21} H_{23} O_5 N = (HO)(CH_3)NC_9H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (S. 636). B. Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erwärmen von Papaveraldin mit Dimethylsulfat (MASON, PERKIN, *Soc.* 105, 2016). — Das methylschwefelsaure Salz gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung Veratrumsäure, 4,5-Dimethoxy-2-methylcarbaminyl-phenylglyoxylsäure (Ergw. Bd. X, S. 516), 2-Methyl-6,7-dimethoxy-isocarbostyryl (S. 471) und N-Methyl-metahemipinimid (S. 478). Liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge und Ansäuern der Lösung Veratrumsäure und 2-Methyl-6,7-dimethoxy-isochinoliniumsulfat. — Jodid $C_{21} H_{23} O_5 N \cdot I$. Gelbe Prismen mit $1H_2O$ (aus Methanol), F: 194° ; Krystalle mit $3H_2O$, F: 132° (DOBSON, PERKIN, *Soc.* 99, 136). — Methylschwefelsaures Salz $C_{21} H_{23} O_5 N \cdot O \cdot SO_3 \cdot CH_3$. Methanolhaltiges, citronengelbes Pulver (aus Methanol). Leicht löslich in Wasser, siedendem Methanol und siedendem Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol (M., P.).

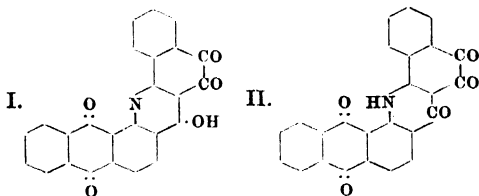
2. 2,3,12,13-Tetraoxy-9-oxo-16,17-didehydro-berbin $C_{17} H_{15} O_5 N$, s. nebenstehende Formel.

2,3,12,13-Tetramethoxy-9-oxo-16,17-didehydro-berbin („Oxydehydronorcoralydin“) $C_{21} H_{21} O_5 N = NC_7H_3(O)(O \cdot CH_3)_4$. B. Man erwärmt das Chlorid oder das Nitrat des Dehydronorcoralydins (S. 260) mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbad und säuert die erhaltene Lösung an (PICTET, CHOU, *B.* 49, 374). — Gelbe Prismen (aus Benzol oder Xylol). F: 190° . Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig. Unlöslich in Säuren und Alkalien. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei Zusatz von Salpetersäure violett.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-39}O_5N$.Oxy-oxo-Verbindungen $C_{25}H_{11}O_5N$.

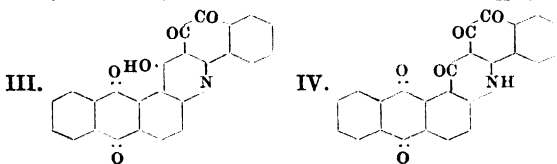
1. **9-Oxy-1.2-dioxo-5.6-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridin** bezw. **1.2-Dioxo-5.6-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridon**, **3'.4'-Dioxo-3'.4'-dihydro-anthrachinon-2.1(N); 2'.1'(N)-naphthalin-acridon** $C_{25}H_{11}O_5N$, Formel I bezw. II.

B. Aus Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3) beim Erwärmen mit 1-Amino-anthrachinon und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure bei 80—100° oder mit Chlorsulfonsäure bei 0—10° (CASSELLA & Co., D. R. P. 280712; C. 1915 I, 75; *Frdl.* 12, 476). — Rotes krystallines Pulver (aus Nitrobenzol). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. Färbt Baumwolle aus braunroter Küpe gelbbraun.



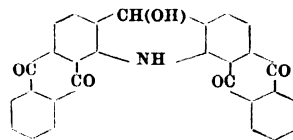
2. **9-Oxy-1.2-dioxo-7.8-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridin** bezw. **1.2-Dioxo-7.8-phthalyl-1.2-dihydro-3.4-benzo-acridon**, **3'.4'-Dioxo-3'.4'-dihydro-anthrachinon-1.2(N); 2'.1'(N)-naphthalin-acridon** $C_{25}H_{11}O_5N$, Formel III bezw. IV.

B. Aus Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3) beim Erwärmen mit 2-Amino-anthrachinon in Eisessig auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure bei 80—100° oder mit Chlorsulfonsäure bei 0—10° (CASSELLA & Co., D. R. P. 280712; C. 1915 I, 75; *Frdl.* 12, 475). — Rote Nadeln (aus Toluol oder Nitrobenzol). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün. — Färbt Baumwolle aus rotbrauner Küpe orangerot.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-43}O_5N$.

9-Oxy-3.4;5.6-diphthalyl-9.10-dihydro-acridin $C_{29}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel.

Schwefelsäureester $C_{29}H_{15}O_8NS = HNC_{29}H_{13}(:O)_4 \cdot O \cdot SO_3H$. B. Das Sulfat entsteht aus 1-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-aldehyd-(2) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 115—120° (F. MAYER, LEVIS, B. 52, 1652). — Sulfat $2C_{29}H_{15}O_8NS + H_2SO_4$. Violett.



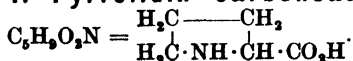
5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

3'.4'.5'.6'.8' (oder 3'.4'.5'.7'.8')-Pentaoxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin], Alizarinindigblau $C_{15}H_5O_7N$ (S. 638).

S. 638, Z. 17 v. o. statt „(S. 632)“ lies „(S. 637)“.

IV. Carbonsäuren.

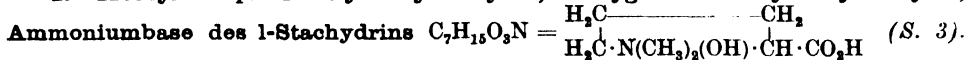
A. Monocarbonsäuren.

1. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-1} O_2 N$.1. Pyrrolidin-carbonsäure-(2), Pyrrolidin- α -carbonsäure, Prolin

a) *Links-drehende Pyrrolidin- α -carbonsäure. l-Prolin* $C_5H_9O_2N =$
 $\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CH-CO_2H \end{array}$ (S. 2). B. Bei der Verdauung von Gliadin mit Hundemagensaft

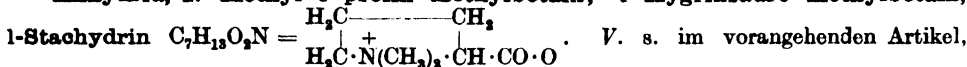
(E. FISCHER, LONDON, H. 73, 398). Zur Isolierung aus Protein-Hydrolysaten vgl. DAKIN, *Biochem. J.* 12, 295; VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* 9, 205; ENGELAND, *Z. Biol.* 63, 470; FOREMAN, *Bio. Z.* 56, 9; ABDERHALDEN, KAUTZSCH, H. 78, 96. — Liefert beim Eindampfen mit Kaliumcyanat-Lösung und nachfolgenden Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure 1.5-Trimethylen-hydantoin (DAKIN, *Biochem. J.* 12, 297). — Nachweis s. bei dl-Prolin. — $AgC_5H_9O_2N$. Unbeständige Masse. Schäumt bei 145° auf, schmilzt bei ca. 250° (A., K., H. 78, 126). Unlöslich in Alkohol.

N-Methyl-1-prolin-hydroxymethylat, 1-Hygrinsäure-hydroxymethylat,



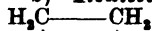
V. Findet sich in Form des Anhydrids (l-Stachydrin) im Heu von *Medicago sativa* (Alfalfa) (STEENBOCK, *J. biol. Chem.* 35, 1), in den Blättern des Pomeranzenbaums (*Citrus Bigaradia* Risso) (YOSHIMURA, TRIER, H. 77, 300), im Kraut von *Galeopsis grandiflora* Lam. (Yo., T., H. 77, 298). In den Blüten von *Chrysanthemum cinerariifolium* (Yo., T., H. 77, 292). — Zur Isolierung aus Pflanzenextrakten vgl. DELEANO, *C.* 1914 II, 647. — Chlorid $C_7H_{14}O_3N \cdot Cl$. Prismen (aus Wasser). F: ca. 235° (Yo., T.), 211–215° (unkorr.) (St.). 0,23 g lösen sich in ca. 15 cm³ absol. Alkohol (Yo., T.). $[\alpha]_D^{25}$: –26,2° (Wasser; c = 6) (Yo., T.). — $C_7H_{14}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$. F: 225° (Yo., T.). Beginnt sich von 185° an zu zersetzen (St.). — $2C_7H_{14}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 102°). Tafeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 200° (St.). — Pikrat $C_7H_{14}O_3N \cdot O \cdot C_6H_5(NO_2)_3$. F: 195° (Yo., T.), ca. 188° (Zers.) (St.).

Anhydrid, N-Methyl-1-prolin-methylbetain, 1-Hygrinsäure-methylbetain,



B. bei der Ammoniumbase des l-Stachydrins, *Hptw. S. 3*. — Schmeckt süßlich (YOSHIMURA, TRIER, H. 77, 298). Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagiert neutral. Wird beim Kochen mit Barytwasser racemisiert.

b) *Inaktive Pyrrolidin- α -carbonsäure, dl-Prolin* $C_5H_9O_2N =$



$\begin{array}{c} | \\ H_2C-NH-CH-CO_2H \end{array}$ (S. 4). B. Bei mehrtägigem Erhitzen von Gelatine mit Barytwasser auf

100° (E. FISCHER, BOEHNER, H. 65, 118). Aus links-drehendem Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (F., B., B. 44, 1335). — Liefert bei der Behandlung mit roter rauchender Salpetersäure Oxalsäure (36% der angewandten Prolinmenge) (MÖRNER, H. 95, 277). Gärende Hefe greift beide optischen Komponenten gleich stark an (EHRlich, *Bio. Z.* 63, 400). dl-Prolin liefert bei der Fäulnis n-Valeriansäure und δ -Aminon-valeriansäure (NEUBERG, *Bio. Z.* 37, 494; ACKERMANN, *Z. Biol.* 57, 105). — Wird in Soda-Lösung durch Mercuriacetat nur teilweise gefällt (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* 40, 510). Nachweis durch Überführung in Stachydrin: ENGELAND, *Z. Biol.* 63, 473.

N-Methyl-dl-prolin, dl-Hygrinsäure $C_6H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$ (S. 5).

B. Bei der Oxydation von 1-Methyl-2-[α -oxy-butyl]-pyrrolidin mit Chromtrioxyd in essig-saurer Lösung (HESS, EICHEL, UBRIG, *B.* 50, 358, 361). Bei der Destillation von dl-Hygrin-säure-äthylester-chlormethylat (SCHULZE, TRIER, *H.* 67, 88). — $C_6H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. Erweicht bei 195°; F: 200—205° (Zers.) (SCH., T.).

dl-Hygrinsäuremethylester $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array}$ *B.* Bei der trocknen Destillation von dl-Stachydrin unter vermindertem Druck (TRIER, *H.* 67, 328). — Kp_{12} : 69—72°. — Physiologisches Verhalten: T. — $C_7H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$. Tafeln. F: 84—86°.

N-Methyl-dl-prolin-hydroxymethylat, dl-Hygrinsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des dl-Stachydrins $C_7H_{15}O_3N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$ (S. 5).

Stachydrin - Gehalt von jungen und alten Pomeranzenblättern (Citrus Bigaradia Risse): SCHULZE, TRIER, *H.* 67, 67; 76, 275. — Zur Darstellung aus Stachysknollen und Pomeranzen-baumblättern vgl. SCH., T., *H.* 67, 51, 60, 67. — Die wäßrige und die alkoholische Lösung des Chlorids geben mit Mercurichlorid eine Fällung (SCH., T., *H.* 67, 51). — Salze: SCH., T., *H.* 67, 73. — Chlorid $C_7H_{14}O_2N \cdot Cl$. F: 235° (Zers.). Löslich in 12,6 Tln. Alkohol bei 18°. — Sulfat $(C_7H_{14}O_2N)_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{14}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. F: 225° (bei raschem Erhitzen). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. — $2C_7H_{14}O_2N \cdot Cl + PtCl_4 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 210—220°. Verwittert an der Luft. — Pikrat. Nadeln. F: 195° bis 196°. — Oxalat $C_7H_{14}O_2N \cdot C_2HO_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105—107°. Sehr schwer löslich in 95%igem Alkohol, unlöslich in kaltem absolutem Alkohol, Chloroform und Äther.

Stachydrin von unbekanntem optischem Verhalten findet sich in Citrus medica (YOSHIMURA, TRIER, *H.* 77, 300). In den Stengeln und Blättern von Stachys Sieboldii (St. tuberifera) (SCHULZE, T., *H.* 76, 266). In Betonica officinalis L. (SCH., T., *H.* 76, 267; 81, 57). In den Blättern von Chrysanthemum sinense Sabin. (Yo., *H.* 88, 338). — *B.* Aus Prolin durch Einw. von Dimethylsulfat und methylalkoholischer Kalilauge (ENGELAND, *Z. Biol.* 63, 473). — $C_7H_{14}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle. F: 232° (Yo.), 225—226° (Yo., T.), 219° (E.). — Phosphorwolframat $(C_7H_{14}O_2N)_3PO_4 + 12WO_3$. Nadeln und Prismen. Löslichkeit in Wasser, Alkohol, Aceton und Aceton-Wasser-Gemischen: DRUMMOND, *Biochem. J.* 12, 18, 22. — Pikrat $C_7H_{14}O_2N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: 195° (Yo., T.).

Anhydrid, N-Methyl-dl-prolin-methylbetain, dl-Hygrinsäure-methylbetain, dl-Stachydrin $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot O \end{array}$ (S. 6). Die Lösungen reagieren neutral (SCHULZE, TRIER, *H.* 67, 72). — Gibt beim Schmelzen oder Destillieren unter vermin-dertem Druck dl-Hygrinsäuremethylester, dl-Hygrinsäure und Trimethylamin (SCH., T., *H.* 67, 73, 328). — Verhalten im menschlichen Organismus: SCH., T., *H.* 67, 80.

N-Methyl-dl-prolin-äthylester-hydroxymethylat, dl-Hygrinsäure-äthylester-hydroxymethylat $C_8H_{15}O_3N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ (S. 6). — $C_8H_{15}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle. F: 59—60° (SCHULZE, TRIER, *B.* 42, 4655; *H.* 67, 86). — Pikrat. Nadeln. F: 94—96° (SCH., T., *H.* 67, 87).

dl-Prolin - N - [carbonsäure - α - naphthylamid] $C_{16}H_{16}O_3N_2 = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$ *B.* Aus dl-Prolin und α -Naphthylisocyanat in verd. Natronlauge (NEUBERG, *Bio. Z.* 37, 499). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Wasser.

2. Carbonsäuren $C_6H_{11}O_2N$.

1. **Piperidin-carbonsäure - (2), Piperidin- α -carbonsäure, Hexahydro-picolinsäure, Pipecolinsäure** $C_8H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$ Inaktive Form (S. 7). *B.* Durch Reduktion von Picolinsäure mit Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Eisessig bei Gegenwart von kolloidalem Platin bei 40° (HESS, LEIBBRANDT, *B.* 50, 389). — Acetat $C_8H_{11}O_2N + C_2H_4O_2$. Krystalle (aus Eisessig). F: 219° (Zers.).

Inaktive N-Methyl-piperidin- α -carbonsäure, N-Methyl-dl-pipecolinsäure

$C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_3 \\ | \\ H_2C-N(CH_3)-CH-CO_2H \end{array}$. B. Beim Erhitzen des Acetats der dl-Pipecolinsäure mit Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150° (HESS, LEIBBRANDT, B. 50, 389). Bei der Oxydation von inaktivem N-Methyl-isopelletierin mit Chromtrioxyd in siedender schwefelsaurer Lösung (H., B. 52, 992). Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifen mit Barytwasser (H., B. 52, 996). — Krystalle mit 0,5 H₂O (aus verd. Alkohol). Das Krystallwasser wird beim Erwärmen unter teilweiser Zersetzung abgegeben (H.). Krystalle (aus Alkohol + Äther oder aus Aceton); schmilzt lufttrocken bei 214—215° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser und Eisessig, fast unlöslich in Äther (H.). — Hydrochlorid. F: 205° (H.). — 2C₇H₁₃O₂N + 2HCl + PtCl₄ + 3H₂O. Krystalle. Verliert beim Trocknen im Vakuum bei 78° 1 Mol H₂O. F: 218—219° (Zers.) (H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Inaktiver N-Methyl-piperidin- α -carbonsäuremethylester, N-Methyl-dl-pipecolinsäuremethylester $C_8H_{15}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_3 \\ | \\ H_2C-N(CH_3)-CH-CO_2-CH_3 \end{array}$. B. Aus N-Methyl-dl-pipecolinsäure beim Umsetzen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methanol (HESS, LEIBBRANDT, B. 51, 813). — Kp₂₁: 92—95°.

Inaktiver N-Methyl-piperidin- α -carbonsäureäthylester, N-Methyl-dl-pipecolinsäureäthylester $C_9H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_3 \\ | \\ H_2C-N(CH_3)-CH-CO_2-C_2H_5 \end{array}$. B. Aus N-Methyl-dl-pipecolinsäure beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (HESS, LEIBBRANDT, B. 50, 389). — Basisch riechendes Öl. Kp₁₁: 92—96° (H., L.); Kp₁₆: 101—105° (H., B. 52, 994). Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Benzol (H., L.). — C₉H₁₇O₂N + HCl. Tafeln. F: 204° (Zers.) (H., L., B. 51, 814).

Inaktives N-Methyl-piperidin- α -carbonsäure-hydroxymethylat, N-Methyl-dl-pipecolinsäure-hydroxymethylat $C_8H_{17}O_3N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C-N(CH_3)_2(OH)-CH-CO_2H \end{array}$ (S. 7). B. Aus dl-Pipecolinsäure durch Behandeln mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (YOSHIMURA, H. 78, 158). — Hygroskopischer Sirup. Leicht löslich in Alkohol (Yo.). — Chlorid. Prismen. F: 224—225° (Zers.) (Yo.). — C₈H₁₆O₂N·Cl + AuCl₃. F: 238—240° (Zers.) (Yo.), 254° (Zers.) (HESS, B. 52, 996). Löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser (Yo.). — Pikrat. Plättchen. F: 181—182°; zersetzt sich bei ca. 235° (Yo.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser (Yo.).

Inaktives N-Methyl-piperidin- α -[carbonsäureäthylester]-hydroxymethylat, N-Methyl-dl-pipecolinsäureäthylester-hydroxymethylat $C_{10}H_{21}O_3N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_2C-N(CH_3)_2(OH)-CH-CO_2-C_2H_5 \end{array}$ (S. 8). B. Das Jodid entsteht aus N-Methyl-dl-pipecolinsäureäthylester und Methyljodid in Alkohol (HESS, B. 52, 995). — C₁₀H₂₀O₂N·I. F: 129° bis 131°. — C₁₀H₂₀O₂N·Cl + AuCl₃. F: 88°.

2. Piperidin-carbonsäure-(3), Piperidin- β -carbonsäure. Hexahydro-nicotinsäure, Nipicotinsäure, Dihydroguvacin $C_6H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH-CO_2H \\ | \\ H_2C-NH-CH_2 \end{array}$ (S. 8). B. Durch Hydrierung von Nicotinsäure in Salzsäure bei Gegenwart von Platin (FREUDENBERG, B. 51, 1679; WINTERSTEIN, WEINHAGEN, H. 104, 51; Ar. 257, 8). Durch Hydrierung von 1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3) in Salzsäure oder Essigsäure bei Gegenwart von Platin (HESS, LEIBBRANDT, B. 51, 819; 52, 208; F., B. 51, 1680; W., W., H. 104, 51; Ar. 257, 7). — F: 261° (korr.; Zers.) (F.), 252° (Zers.) (H., L., B. 52, 208), 252° (W., W.). — C₆H₁₁O₂N + HCl. F: 240—241° (korr.) (F.), 237° (W., W.), 232—234° (geringe Zersetzung) (H., L.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (W., W.). — C₆H₁₁O₂N + HCl + AuCl₃. F: 195° (Zers.) (H., L., B. 52, 208), 193—195° (W., W.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 230—231°; fast unlöslich in Alkohol (W., W.). — 2C₆H₁₁O₂N + 2HCl + PtCl₄. F: 235° (Zers.) (H., L., B. 52, 208), 233—235° (W., W.), 228—229° (korr.; Zers.) (F.).

Methylester $C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH-CO_2-CH_3 \\ | \\ H_2C-NH-CH_2 \end{array}$ (S. 9). B. Aus Nipicotinsäure beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (FREUDENBERG, B. 51, 1682). — C₇H₁₃O₂N + HCl. Prismen (aus Aceton). F: 131—132° (Zers.).

N-Methyl-piperidin- β -carbonsäure, N-Methyl-nipecotinsäure, Dihydroarecaidin
 $(C_7H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-N(CH_3)-CH_2 \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{array})$ (S. 9). B. Durch vollständige Hydrierung von salzsaurem Trigonellin (S. 504) bei Gegenwart von Platin (WINTERSTEIN, WEINHAGEN, *H.* 100, 182). — Verhalten gegen Alkaloid-Reagenzien: W., W., *H.* 100, 174. — $C_7H_{13}O_2N + HCl$. Körnige Masse. F: 175—178°. Schwer löslich in Chloroform, Benzol, Äther und Aceton.

N-Methyl-piperidin- β -carbonsäure-hydroxymethylat, N-Methyl-nipecotinsäure-hydroxymethylat, Dihydroarecaidin-hydroxymethylat $C_8H_{17}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-N(CH_3)-CH_2 \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{array}$. B. Das Jodid entsteht aus Dihydroarecaidin durch Einw. von Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (YOSHIMURA, *H.* 78, 157). — Das Anhydrid, erhalten aus dem Chlorid durch Behandlung mit Silberoxyd, bildet hygroskopische, süßlich schmeckende Prismen: leicht löslich in Alkohol. — Chlorid. Prismen. F: 285—287° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen oder Säulen (aus verd. Salzsäure). F: 240—244° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Pikrat. Prismen oder Säulen. F: 175—176°, zersetzt sich bei 240°; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

Methylester, Dihydroarecolin-hydroxymethylat $C_9H_{19}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-N(CH_3)-CH_2 \\ | \\ CH \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 9). Über ein Jodid und ein Chloraurat, deren Schmelzpunkte wesentlich von den im *Hptc.* angegebenen abweichen, vgl. HESS, LEIBBRANDT, *B.* 52, 210.

N-p-Toluolsulfonyl-piperidin- β -carbonsäure, N-p-Toluolsulfonyl-nipecotinsäure
 $(C_{13}H_{17}O_4NS = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)-CH_2 \\ | \\ CH \cdot CO_2H \end{array})$. B. Aus Nipecotinsäure beim Behandeln mit p-Toluolsulfochlorid und Natronlauge unter Zusatz von Äther (FREUDENBERG, *B.* 51, 1680). — Platten (aus absol. Alkohol). F: 167° (korr.). Löslich in Chloroform, Aceton und warmem Benzol.

3. **Piperidin-carbonsäure-(4). Piperidin- γ -carbonsäure. Hexahydro-isonicotinsäure, Isonipecotinsäure** $C_6H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C-NH-CH_2 \end{array}$ (S. 10). B. Durch Hydrierung von Isonicotinsäure in Essigsäure bei Gegenwart von kolloidalem Platin unter 3 Atm. Überdruck bei 40° (HESS, LEIBBRANDT, *B.* 50, 386; 52, 210; vgl. FREUDENBERG, *B.* 51, 1681). — F: ca. 326° (korr.; Zers.) (F.), 328° (Zers.) (H., L., *B.* 52, 207). — Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150° und Kochen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Salzsäure N-Methyl-isonipecotinsäuremethylester (H., L., *B.* 50, 387). — $C_6H_{11}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 280°¹⁾ (H., L., *B.* 52, 211), 287—289° (korr.) (F.). Löslich in Methanol und Alkohol (H., L., *B.* 52, 211). — $C_6H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Nadeln. F: 213—214° (Zers.) (H., L., *B.* 52, 207, 211). — $2C_6H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 245° (Zers.) (H., L., *B.* 52, 207, 211), F: 249°²⁾ (korr.; Zers.) (F.). — Acetat $C_6H_{11}O_2N + C_2H_4O_2$. Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 290° (H., L., *B.* 52, 206 Anm. 10).

N-Methyl-piperidin- γ -carbonsäuremethylester, N-Methyl-isonipecotinsäuremethylester $C_8H_{15}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C-N(CH_3)-CH_2 \end{array}$. B. Aus dem Hydrochlorid der Isonipecotinsäure beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150° und Kochen des Reaktionsprodukts mit methylalkoholischer Salzsäure (HESS, LEIBBRANDT, *B.* 50, 388). — Öl. Kp_{15-16} : 90—93°; reagiert alkalisch; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; reizt zum Husten (H., L., *B.* 50, 388). — $C_8H_{15}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 193° (Zers.) (H., L., *B.* 51, 810). — $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 105° (H., L., *B.* 50, 388).

N-Methyl-piperidin- γ -carbonsäureäthylester, N-Methyl-isonipecotinsäureäthylester $C_9H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C-N(CH_3)-CH_2 \end{array}$. B. Aus dem Hydrochlorid der Isonipecotinsäure beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150° und Kochen des

¹⁾ Für das Originalpräparat von LADENBURG (*B.* 25, 2773) fanden HESS, LEIBBRANDT (*B.* 52, 211) als Zersetzungspunkt 290°, FREUDENBERG (*B.* 51, 1680) 304—306° (korr.).

²⁾ Den gleichen Schmelzpunkt fand FREUDENBERG (*B.* 51, 1680) für das Präparat von LADENBURG (*B.* 25, 2774).

Reaktionsprodukts mit alkoh. Salzsäure (HESS, LEIBBRANDT, *B.* 51, 811). — Öl. Kp_{24-25} : 101—102°. Leicht löslich in Wasser. Die Dämpfe reizen zum Husten.

N-p-Toluolsulfonyl-piperidin- γ -carbonsäure, N-p-Toluolsulfonyl-isonipecotinsäure $C_{13}H_{17}O_4NS = H_2C \cdots CH(CO_2H) \cdots CH_2$
 $H_2C \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2$. *B.* Aus Isonipecotinsäure beim Behandeln mit p-Toluolsulfochlorid und Natronlauge unter Zusatz von Äther (FREUDENBERG, *B.* 51, 1681). — Blättchen (aus Chloroform + Benzol). *F.*: 170° (korr.).

3. Carbonsäuren $C_8H_{15}O_2N$.

1. β -[α -Piperidyl]-propionsäure, α -Pipecolylessigsäure $C_8H_{15}O_2N = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$
 $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{10}H_{19}O_2N = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$
 $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S.* 11). *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge und Erhitzen der entstandenen Säure mit alkoh. Salzsäure (HESS, EICHEL, *B.* 50, 1196).

Nitril, 2-[β -Cyan-äthyl]-piperidin $C_8H_{14}N_2 = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$
 $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Pelletierinoxim (*S.* 269) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Phenetol (*H.*, *Er.*, *B.* 50, 1194). — Mentholartig riechendes flüchtiges Öl. Kp_{16} : 104—106°. Löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{14}N_2 + C_6H_5O_3N_3$. Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 175—176°.

2. β -[γ -Piperidyl]-propionsäure, γ -Pipecolylessigsäure $C_8H_{15}O_2N = H_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2$
 $H_2C \cdots NH \cdots CH_2$.

Äthylester $C_{10}H_{19}O_2N = H_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2$
 $H_2C \cdots NH \cdots CH_2$. *B.* Man reduziert β -[γ -Pyridyl]-acrylsäure mit Natrium und siedendem Amylalkohol und verestert das Reaktionsprodukt mit siedender alkoholischer Salzsäure (RABE, KINDLER, *B.* 52, 1850). — Piperidinartig riechendes Öl. Kp_{15} : 145° (korr.). Leicht löslich in Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — $2C_{10}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. *F.*: 190° (korr., Zers.).

3. [6-Methyl-piperidyl-(2)]-essigsäure $C_8H_{15}O_2N =$

$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$
 $CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2-Methyl-6-[β -oxy-äthyl]-piperidin mit Chromtrioxyd in warmer verdünnter Schwefelsäure (LÖFFLER, REMMLER, *B.* 43, 2055). — Nadeln (aus absol. Alkohol). *F.*: 219—220°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Hydrochlorid. Krystalle. *F.*: 192—206° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. *F.*: 129—131°. Leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Körnige Krystalle. *F.*: 207°.

4. [3-Äthyl-piperidyl-(4)]-essigsäure, Cincholoipon $C_9H_{17}O_2N =$

$H_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH \cdot C_2H_5$
 $H_2C \cdots NH \cdots CH_2$.

Cincholoipon-äthylester $C_{11}H_{21}O_2N = HNC_5H_9(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S.* 11). *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsäurem Merochinenäthylester durch Hydrierung in Wasser bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (KAUFMANN, *B.* 46, 1830). — Kp_{14} : 140°. *D.*: 0,993. $[\alpha]_D^{25}$: —17,2°. — Physiologische Wirkung: KAU. — $C_{11}H_{21}O_2N + HCl$. $[\alpha]_D^{25}$: +5,7° (Wasser; $p = 8$). — $C_{11}H_{21}O_2N + HBr$. *F.*: 126° (RABE, PASTERNAK, KINDLER, *B.* 50, 154).

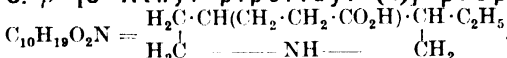
Cincholoipon-hydrazid $C_9H_{15}ON_3 = HNC_5H_9(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Cincholoipon-äthylester in siedendes Hydrazinhydrat (RABE, *B.* 49, 2754). — Sehr hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 115°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther.

N-Methyl-cincholoipon-äthylester $C_{12}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot NC_5H_9(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Cincholoipon-äthylester und Methyljodid in Äther (KAUFMANN, *B.* 46, 1831). — Kp_{21} : 139°. — Hydrojodid. Nadeln.

N-Benzoyl-eincholoipon $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_5H_8(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von N-Benzoyl-cinchoticin (Syst. No. 3570) mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig (KAUFMANN, ROTHLIN, BRUNNSCHWEILER, *B.* 49, 2305). Aus Cincholoipon durch Benzoylierung (K., R., B.). — Nadeln (aus Essigester + Äther). F: ca. 103°. Schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 146—147°. Schwer löslich in heißem Wasser und Petroläther, leichter in Äther, sehr leicht in Alkohol und Chloroform. — Gibt beim Kochen mit Barytwasser Benzoesäure und Cincholoipon.

N-Benzoyl-eincholoipon-nitril $C_{16}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_5H_8(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus N-Benzoyl-isonitroso-cinchoticin (Syst. No. 3594) beim Behandeln mit p-Toluolsulfoclorid und Natronlauge bei 45° (K., R., B., *B.* 49, 2309; Höchster Farbw., D. R. P. 313321; *C.* 1919 IV, 499; *Frdl.* 13, 844). — Krystalle (aus Äther-Ligroin). F: 62° (H. F.). Destilliert im Hochvakuum bei 160—165° (K., R., B.). Schwer löslich in Wasser und in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln (K., R., B.; H. F.). — Wird beim Erhitzen mit Barytwasser oder 70%iger Schwefelsäure zu Benzoesäure und Cincholoipon verseift.

5. β -[3-Äthyl-piperidyl-(4)]-propionsäure, Homocincholoipon

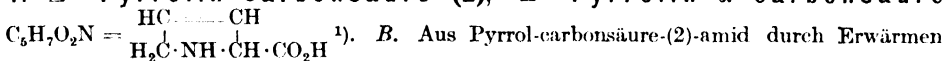


Homoeincholoipon-äthylester $C_{12}H_{23}O_2N = HNC_5H_8(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man oxydiert die Dimethylsulfat-Verbindung des N-Benzoyl-cinchoticins (Syst. No. 3570) mit Permanganat-Lösung, verseift dann das hierbei entstehende, nicht näher beschriebene N-Benzoyl-homocincholoipon mit Barytwasser (KAUFMANN, ROTHLIN, BRUNNSCHWEILER, *B.* 49, 2306) oder besser mit verd. Salzsäure (RABE, KINDLER, *B.* 51, 1364) und verestert mit siedender alkoholischer Salzsäure. — Blau fluoreszierendes Öl. Kp_{11} : 136° (K., R., B.); Kp_{13} : 140° (R., K.). Leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (R., K.).

N-Benzoyl-homocincholoipon-äthylester $C_{19}H_{29}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_5H_8(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man oxydiert die Dimethylsulfat-Verbindung des N-Benzoyl-cinchoticins mit Permanganat-Lösung und verestert das entstandene, nicht näher beschriebene N-Benzoyl-homocincholoipon mit alkoh. Salzsäure (RABE, KINDLER, *B.* 51, 1363). — Rötlichgelbes, grün fluoreszierendes Öl. Kp_{13} : 256°.

2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_2N$.

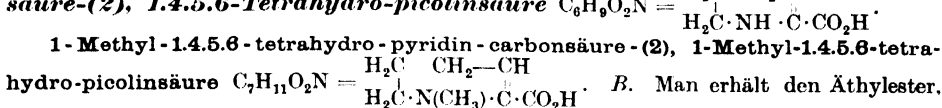
1. Δ^3 -Pyrrolin-carbonsäure-(2), Δ^3 -Pyrrolin- α -carbonsäure



mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 35° (E. FISCHER, GERLACH, *B.* 45, 2455). — Krystalle (aus Alkohol), Säulen (aus Methanol). Schmeckt süß und ganz schwach bitter. F: ca. 235° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, sehr schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich bei starkem Erhitzen. — Gibt mit Phosphorwolframsäure eine Fällung. — $Cu(C_5H_6O_2N)_2 + 2H_2O$. Tiefblaue Krystalle (aus Wasser). Nimmt beim Austreiben des Krystallwassers einen violetten Ton an.

2. Carbonsäuren $C_6H_9O_2N$.

1. 1.4.5.6-Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2), Δ^2 -Piperidein-carbonsäure-(2), 1.4.5.6-Tetrahydro-picolinsäure $C_6H_9O_2N =$



¹⁾ Vgl. die Anmerkung im *Hptw.* Bd. XX, S. 133.

und 140°. Fast unlöslich in Benzol und Aceton, leicht löslich in absol. Alkohol, sehr leicht in Wasser mit neutraler Reaktion. — $C_7H_{11}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 210°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_7H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. Prismen. F: 200°. — $2C_7H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus Wasser). F: 220° (Zers.).

Methylester $C_8H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{C} \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array}$. B. Man kocht N-Methyl-dl-pipecolinsäureäthylester mit Brom in absol. Alkohol, behandelt das Reaktionsprodukt mit Natrium-methylat-Lösung und verestert die entstandene Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (H., L., B. 51, 814). — Besitzt ähnliche Eigenschaften wie der entsprechende Äthylester. Reduziert sodaalkalische Permanganat-Lösung. Entfärbt Bromwasser.

Äthylester $C_9H_{15}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{C} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$. B. s. bei der Säure. — Angenehm riechendes Öl. Kp_{17} : 96° (H., L., B. 51, 814). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

2. 1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), Δ^3 -Piperidein-carbonsäure-(3), 1.2.5.6-Tetrahydro-nicotinsäure, Guvacin $C_6H_5O_2N = H_2C \cdot CH : C \cdot CO_2H$

(S. 14). V. Zum Vorkommen in und zur Isolierung aus Arecanüssen vgl. TRIER, H. 85, 387; WINTERSTEIN, WEINHAGEN, H. 104, 48; Ar. 257, 5; FREUDENBERG, B. 51, 1676. — Prismen (aus Wasser). F: 293—295° (Zers.) (W., W.); zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 285° (korr.) (F., B. 51, 979). — Liefert bei der Hydrierung in Salzsäure oder Essigsäure bei Gegenwart von Platinmohr Hexahydronicotinsäure (HESS, LEIBBRANDT, B. 51, 819; 52, 208; F., B. 51, 1680; W., W.). Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und Ameisensäure im Rohr auf 155—160° Arecaidin (H., L., B. 51, 817), beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und Salzsäure auf 150° dessen Hydrochlorid (F., B. 51, 1677). — Gibt mit den meisten Alkaloidreagenzien Fällungen (W., W.). — $C_6H_5O_2N + HCl$. F: 316° bis 318° (korr.; Zers.) (F., B. 51, 1676). — $C_6H_5O_2N + HBr$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 280° (Zers.) (H., B. 51, 1005). Fast unlöslich in Aceton. — $C_6H_5O_2N + HCl + AuCl_3$. F: 195° bis 197° (Zers.) (W., W.); zersetzt sich bei 197—199° (korr.) (F., B. 51, 979). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus Wasser). F: 175—178° (W., W., Ar. 257, 7). — $2C_6H_5O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 233° (Zers.) (W., W.).

1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-methylester, 1.2.5.6-Tetrahydro-nicotinsäuremethylester, Guvacinmethylester, Guvacolin $C_7H_{11}O_2N = H_2C \cdot CH : C \cdot CO_2 \cdot CH_3$

V. In den Arecanüssen (Betelnüssen, von Areca Catechu L.) (MERCK bei HESS, B. 51, 1005). — B. Aus Guvacin durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (FREUDENBERG, B. 51, 979, 1675; HESS, B. 51, 1006). — Krystalle. E: 27° (F., B. 51, 980). Kp_{13-14} : 114° (korr.) (F., B. 51, 980). — Liefert bei der Einw. von Methyljodid in Methanol bei 20° Arecolin und Arecolin-jodmethylester (F., B. 51, 980). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Chloroform + Äther). F: 121—122° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfließt an der Luft (F., B. 51, 979). — $C_7H_{11}O_2N + HBr$. Prismen und Würfel (aus Aceton). F: 144—145° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol. — $2C_7H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 211° (korr.; Zers.) (F., B. 51, 979).

1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester, 1.2.5.6-Tetrahydro-nicotinsäureäthylester, Guvacinäthylester $C_8H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{array}$. B. Aus

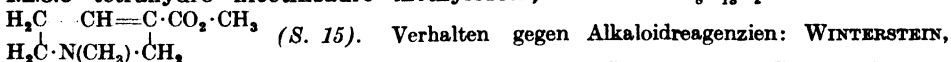
Guvacin durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (HESS, LEIBBRANDT, B. 51, 818; 52, 210). — Stark alkalisch reagierendes Öl. Kp_{19} : 116°; sehr leicht löslich in Wasser (H., L., B. 51, 818).

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure, N-Methyl-guvacin, Arecaidin $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH=CH-C \cdot CO_2H \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \end{array}$

(S. 15). B. Aus Guvacin durch Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung und Ameisensäure im Rohr auf 155—160° (HESS, LEIBBRANDT, B. 51, 817). Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Guvacin mit Formaldehyd-Lösung und Salzsäure auf 150° (FREUDENBERG, B. 51, 1677). — F: 231° (Zers.) (H., L., B. 52, 209). Verhalten gegen Alkaloidreagenzien: WINTERSTEIN, WEINHAGEN, H. 100, 174. — $C_7H_{11}O_2N + HBr$. Krystalle (aus Methanol). F: ca. 248—249° (korr.; Zers.) (F.). — $C_7H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. F: 200° (Zers.) (H., L., B. 52, 209), 198—200° (W., W., H. 104, 53; Ar. 257, 11; W., TRIER, Die Alkaloide, 2. Aufl.

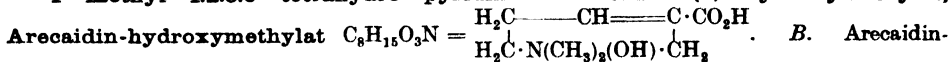
[Berlin 1931], S. 1002). — $2C_7H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. F: 220° (Zers.) (H., L., B. 52, 209); zersetzt sich bei 228—229° (korr.) (F., B. 51, 981); F: 234—235° (Zers.) (W., W., H. 104, 53; Ar. 257, 10). — $2C_7H_{11}O_2N + 2HBr + PtBr_4 + H_2O$. Rote Plättchen. Zersetzt sich bei ca. 238° (WEINHAGEN, H. 105, 255).

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-methylester, 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure-methylester, Arecolin $C_8H_{13}O_2N =$



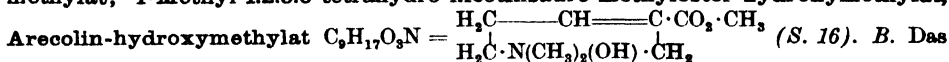
WEINHAGEN, H. 100, 174; REICHARD, P. C. H. 52, 711; ROSENTHALER, GÖRNER, Fr. 49, 340. — Hydrochlorid. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, M. 31, 419. — $C_8H_{13}O_2N + HBr$. Brechungsindices der Krystalle: B. — $2C_8H_{13}O_2N + 2HBr + PtCl_2Br_2(?)$. Dunkelrote Plättchen und Prismen. Zersetzt sich bei ca. 198° (WEINHAGEN, H. 105, 255).

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-hydroxymethylat,



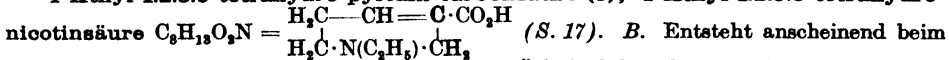
jodmethylat entsteht beim Erhitzen von Guvacin mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 150° (WINTERSTEIN, WEINHAGEN, H. 104, 52; Ar. 257, 8). — Chlorid $C_8H_{14}O_2N \cdot Cl$. Platten (aus Wasser). F: 256—258°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_8H_{14}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Plättchen. F: 224—226°. Schwer löslich in Wasser. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus Wasser). F: 174—176°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $2C_8H_{14}O_2NCl + PtCl_4$. Würfel und Prismen. F: 253° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Plättchen. F: 224—225°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-[carbonsäure-(3)-methylester]-hydroxymethylat, 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-nicotinsäure-methylester-hydroxymethylat,



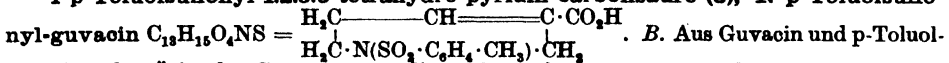
Jodid entsteht aus Guvacinmethylester und Methyljodid in Methanol bei 20° (FREUDENBERG, B. 51, 980).

1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), 1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-



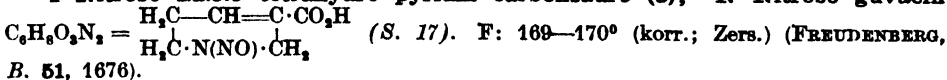
Erhitzen des Kaliumsalzes der Nicotinsäure mit Äthyljodid und wenig Alkohol auf 150°, Überführen des entstandenen Jodids in das Chlorid und darauffolgenden Hydrieren in Gegenwart von Platin (WINTERSTEIN, WEINHAGEN, H. 100, 183). — $C_9H_{15}O_2N + HCl$. F: 230° bis 231°.

1-p-Toluolsulfonyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), N-p-Toluolsulfo-



sulfochlorid in Äther bei Gegenwart von Natronlauge (F., B. 51, 981). — Platten (aus Benzol). F: 167—168° (korr.). Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwerer löslich in Äther und kaltem Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 1-p-Toluolsulfonyl-3.4-dioxy-piperidin-carbonsäure-(3), mit Ozon in Essigsäure p-Toluolsulfonyl-[imino-essigsäure-β-propionsäure].

1-Nitroso-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), N-Nitroso-guvacin



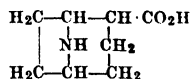
3. Derivat einer Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3) $C_6H_9O_2N = HNC_2H_7 \cdot CO_2H$ mit unbekannter Lage der Doppelbindung.

1-Methyl-x.x.x.x-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3), 1-Methyl-x.x.x.x-tetrahydro-nicotinsäure, Tetrahydrotrigonellin $C_7H_{11}O_2N = CH_2 \cdot NC_2H_7 \cdot CO_2H$. B. Das Hydrochlorid entsteht bei der Hydrierung von salzsaurem Trigonellin in Salzsäure bei Gegenwart von Platin (WINTERSTEIN, WEINHAGEN, H. 100, 177). — Prismen (aus Wasser), Plättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther. — Entfärbt Permanganat-Lösung. — Verhalten gegen Alkaloidreagenzien: W., W., H. 100, 174. — $C_7H_{11}O_2N + HCl$. F: 255—257° (Zers.). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 190—193°. — $2C_7H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 222—223° (Zers.).

1-Methyl-x.x.x.x-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-methylester, 1-Methyl-x.x.x.x-tetrahydro-nicotinsäuremethylester, Tetrahydrotrigonellin-methylester $C_8H_{13}O_2N = CH_3 \cdot NC_5H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus Tetrahydrotrigonellin beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (W., W., H. 100, 178). — Hydrochlorid. Öl. — $C_8H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 134—135°. — Chloroplatinat. Nadeln (aus Wasser). F: 192—193°.

1-Methyl-x.x.x.x-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-hydroxymethylat, Tetrahydrotrigonellin-hydroxymethylat $C_8H_{15}O_3N = (HO)(CH_3)_2NC_5H_7 \cdot CO_2H$. B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Tetrahydrotrigonellin mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 140—150° (W., W., H. 100, 179). — Chloraurat. Prismen (aus verd. Salzsäure). F: ca. 225—230°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus Wasser). F: 205° bis 208°. — $2C_8H_{14}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 254° (Zers.). — Pikrat. Nadeln (aus Wasser).

3. Nortropan-carbonsäure-(2) $C_8H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



Nortropan-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{10}H_{17}O_2N = HNC_7H_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei der Hydrierung von Nortropen-(2)-carbonsäure-(2)-äthylester in Gegenwart von kolloidalem Palladium (v. BRAUN, E. MÜLLER, B. 51, 249; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139; C. 1917 II, 714; Frdl. 13, 853). — Schwach basisch riechendes Öl. Kp_{10} : 135° bis 137° (v. B., M.). D_4^{20} : 1,0856 (v. B., M.). $[\alpha]_D^{20}$: +5,9° (v. B., M.). Schwer löslich in Wasser (v. B., M.). — $C_{10}H_{17}O_2N + HCl$. F: 149—150° (v. B., M.). Leicht löslich in Alkohol. Hygroskopisch. — Chloraurat. Krystalle. F: 110° (v. B., M.).

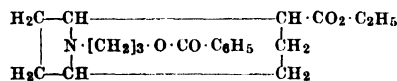
Tropan-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{11}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Ist in 2 stereoisomeren Formen erhalten worden.

a) Verbindung von Willstätter (S. 18). $[\alpha]_D^{20}$: +11,6° (v. BRAUN, E. MÜLLER, B. 51, 240). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Homotropin (v. B., M.; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 296742; C. 1917 I, 612; Frdl. 13, 856).

b) Verbindung von v. Braun, Müller. B. Bei der Reduktion von Ekgonidinäthylester in Methanol mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (v. BRAUN, E. MÜLLER, B. 51, 239). — Kp_{12} : 127—129°. $[\alpha]_D^{20}$: +6,8°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Homotropin (v. B., M.; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 296742; C. 1917 I, 612; Frdl. 13, 856). — $C_{11}H_{19}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 167°.

Tropan-[carbonsäure-(2)-äthylester]-hydroxymethylat $C_{12}H_{23}O_3N = (HO)(CH_3)_2 \cdot NC_7H_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl. S. 18). — Jodid $C_{12}H_{23}O_3N \cdot I$. B. Aus der vorangehenden Verbindung von v. Braun, Müller und Methyljodid (v. B., M., B. 51, 240). Nadeln (aus Alkohol). F: 219°.

8-[γ-Benzoyloxy-propyl]-nortropan-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Nortropan-carbonsäure-(2)-äthylester durch Erhitzen mit Benzoesäure-γ-brom-propylester in Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, E. MÜLLER, B. 51, 250; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139; C. 1917 II, 714; Frdl. 13, 851). — Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (v. B., M.; Chem. W. G.). — Wirkt anästhetisch (WICHURA, C. 1919 I, 765). — $C_{20}H_{27}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 142°; leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (v. B., M.; Chem. W. G.). — Chloraurat. F: 127—128°; schwer löslich in Wasser, leichter in heißem Alkohol (v. B., M.; Chem. W. G.). — Chloroplatinat. Orangegelbe Krystalle. F: 94—95°; schwer löslich in Wasser und Alkohol (v. B., M.; Chem. W. G.).



4. Carbonsäuren $C_9H_{15}O_2N$.

1. [3-Äthyliden-piperidyl-(4)]-essigsäure $C_9H_{15}O_2N =$

$H_3C \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot C \cdot CH \cdot CH_3$. Diese Konstitution kommt auf Grund der Arbeit von LÖBER, C. r. 166, 256; Bl. [4] 23, 143; A. ch. [9] 14, 181 über die Konstitution des Allocinchonins dem in Hptw. S. 19, 20 beschriebenen Allomerochinen zu.

2. [3-Vinyl-piperidyl-(4)]-essigsäure, Merochinen $C_9H_{15}O_2N =$

$H_3C \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$.

$H_3C \cdot CH \cdot NH \cdot CH_2$

Merochinen-äthylester $C_{11}H_{19}O_2N = HNC_5H_8(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S. 19*). Physiologisches Verhalten: KAUFMANN, *B.* **46**, 1830.

Merochinen-nitril $C_9H_{14}N_2 = HNC_5H_8(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$ (*S. 19*). *B.* In sehr geringer Menge aus Isonitroso-chinotoxin (Syst. No. 3636) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzen der Reaktions-Lösung mit Eiswasser (RABE, MILARCH, *A.* **382**, 367).

N-Methyl-merochinen-nitril $C_{10}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot NC_5H_8(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$ (*S. 20*). *B.* Aus Isonitroso-methylchinotoxin (Syst. No. 3636) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (R., M., *A.* **382**, 368).

N-Acetyl-merochinen-nitril $C_{11}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NC_5H_8(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Man behandelt Chinotoxin (Syst. No. 3635) mit Acetylchlorid, setzt das Reaktionsprodukt mit Amylnitril und Natriumalkoholat um und schüttelt dann mit Benzoylchlorid und Natronlauge bei ca. 40° (Höcherster Farb., D. R. P. 313321; *C.* **1919** IV, 499; *Frdl.* **13**, 844). — Öl. Schwer löslich in Wasser und Ligroin.

3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_5H_9O_2N$.

1. **Pyrrol-carbonsäure - (2), Pyrrol- α -carbonsäure** $C_5H_9O_2N = HC \text{---} CH$
 $HC \text{---} NH \cdot C \cdot CO_2H$ (*S. 22*). *B.* Durch Verseifen des Propylesters mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 254). Neben 2-Acetyl-pyrrol beim Kochen von Di- α -pyrrolyl-methan mit 40%iger Kalilauge (ODDO, DAINOTTI, *G.* **42** I, 723). — $Mg(C_5H_9O_2N)_2 + 2H_2O$. Krystalle (POLLACCI, ODDO, *G.* **45** II, 198). Einfluß auf die Bildung von Chlorophyll in der Pflanze: P., O.

Pyrrol- α -carbonsäure-methylester $C_6H_9O_2N = HNC_4H_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (*S. 23*). *B.* Aus dem Chlorid bei der Einw. von eiskaltem Methanol (E. FISCHER, VAN SLYKE, *B.* **44**, 3168). Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Chlorameisensäuremethylester in wasserfreiem Äther (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 252). — Kp_{20-20} : 120—130° (Ö., M.); Kp_{12-15} : 115—120° (F., VAN S.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol eine mit Wasserdampf sehr schwer flüchtige Base, die mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag gibt (F., VAN S.).

Pyrrol- α -carbonsäure-äthylester $C_7H_9O_2N = HNC_4H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S. 23*). *B.* Aus Pyrrolmagnesiumbromid und Chlorameisensäureäthylester in Äther (ODDO, *G.* **42** II, 253; TSCHELINZEW, KARMANOW, *Ж.* **47**, 164; *C.* **1916** I, 789).

Pyrrol- α -carbonsäure-propylester $C_8H_{11}O_2N = HNC_4H_8 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäurepropylester auf Pyrrolmagnesiumbromid in Äther (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 253). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp_{50} : 164—167°.

Pyrrol- α -carbonsäure-isobutylester $C_9H_{13}O_2N = HNC_4H_8 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureisobutylester auf Pyrrolmagnesiumbromid in Äther (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 254). — Flüssigkeit. Kp_{70} : 119—122°.

Pyrrol- α -carbonsäure-isoamylester $C_{10}H_{15}O_2N = HNC_4H_8 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureisoamylester auf Pyrrolmagnesiumbromid in Äther (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 254). — Flüssigkeit. Kp_{100} : 186—190°.

Pyrrol- α -carbonsäure-chlorid, α -Pyrroylechlorid $C_5H_9ONCl = HNC_4H_8 \cdot COCl$. *B.* Aus Pyrrol- α -carbonsäure beim Behandeln mit Thionylchlorid (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 251) oder mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (E. FISCHER, VAN SLYKE, *B.* **44**, 3167). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). Sintert von 110° an unter Dunkelfärbung; gibt bei höherer Temperatur eine schwarze Masse (F., VAN S.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Äther, löslich in Ligroin (F., VAN S.). Wird an feuchter Luft rasch zersetzt (F., VAN S.). — Liefert mit Pyrrolmagnesiumchlorid in Äther Di- α -pyrrolyl-keton (TSCHELINZEW, SKWORZOW, *Ж.* **47**, 172; *C.* **1916** I, 789).

Pyrrol- α -carbonsäure-amid $C_5H_9ON_2 = HNC_4H_8 \cdot CO \cdot NH_2$ (*S. 23*). *B.* Aus dem Methylester (s. o.) beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 155—160° (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 255). Aus dem Chlorid (s. o.) und Ammoniak in äther. Lösung (E. FISCHER, VAN SLYKE, *B.* **44**, 3169). — Krystalle (aus Wasser). F : 176,5° (korr.) (F., VAN S.), 176° (Ö., M.). Schwer löslich in Toluol (Ö., M.). — Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf 35° Δ^3 -Pyrrolin-carbonsäure-(2) (F., GERLACH, *B.* **45**, 2454).

Pyrrol- α -carbonsäure-anilid $C_{11}H_{10}ON_2 = HNC_4H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Pyrrol- α -carbonsäure-chlorid und Anilin in Äther (E. FISCHER, VAN SLYKE, *B.* 44, 3170). — Prismen (aus verd. Alkohol). *F*: 153–154° (korr.). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, Aceton und Essigester, löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in Petroläther, schwer in siedendem Wasser.

Pyrrol- α -carbonsäure-carboxymethylamid, α -Pyrrolylglycin $C_7H_8O_3N_2 = HNC_4H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Behandeln mit verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, VAN SLYKE, *B.* 44, 3171). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 167° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, schwerer in Äther, ziemlich schwer in Chloroform, schwer in Petroläther.

Äthylester $C_9H_{12}O_3N_2 = HNC_4H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5$. *B.* Aus Pyrrol- α -carbonsäure-chlorid und Glycinäthylester in Äther (E. FISCHER, VAN SLYKE, *B.* 44, 3170). — Blättchen (aus Benzol oder Wasser). *F*: 118° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther.

α -Pyrrolyl-formhydroxamsäure, N- α -Pyrrolyl-hydroxylamin bzw. α -Pyrrolyl-formhydroximsäure $C_6H_6O_2N_2 = HNC_4H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bzw. $HNC_4H_3 \cdot C(OH) : N \cdot OH$. *B.* Aus Pyrrol- α -carbonsäure-methylester und Hydroxylamin in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 23 II, 101). — Prismen (aus Äther). *F*: 112–113° (Zers.). — Gibt mit Eisenchlorid zuerst eine rote, dann eine violette und schließlich eine veilchenblaue Färbung. Gibt mit Kupferacetat einen gelbgrünen krystallinen Niederschlag.

N-Methyl-pyrrol- α -carbonsäure $C_6H_7O_2N = CH_3 \cdot NC_4H_3 \cdot CO_2H$ (*S.* 24). *B.* Aus N-Methyl- α -pyrrolaldehyd durch Oxydation mit Silberoxyd in Wasser bei 100° oder mit Kaliumpermanganat (E. FISCHER, *B.* 46, 2510).

3-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_5H_4O_4N_2 = \begin{array}{c} HC - C \cdot NO_2 \\ | \quad | \\ HC - NH - C \cdot CO_2H \end{array}$ (*S.* 27). *B.* Zur Bildung vgl. HALE, HOYT, *Am. Soc.* 37, 2548. — *F*: 146°. Schwer löslich in Chloroform, Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Naphthalin im Rohr 3-Nitro-pyrrol und dessen Dimeres (*S.* 41) (H., H., *Am. Soc.* 37, 2550). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid β , β -Dinitro-pyrokoll (Syst. No. 3593) (H., H., *Am. Soc.* 38, 1069).

Methylester $C_6H_7O_4N_2 = HNC_4H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit Methyljodid (HALE, HOYT, *Am. Soc.* 37, 2549). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 162°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

4-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_5H_4O_4N_2 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C - CH \\ | \quad | \\ HC - NH - C \cdot CO_2H \end{array}$ (*S.* 27). *B.* Durch Verseifen des Äthylesters (s. u.) mit heißer 20%iger Kalilauge (HALE, HOYT, *Am. Soc.* 37, 2547). Aus β , β -Dinitro-pyrokoll (Syst. No. 3593) durch Kochen mit konz. Kalilauge (H., H., *Am. Soc.* 38, 1071). — Farblose Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). — Liefert beim Erhitzen mit Naphthalin im Rohr 3-Nitro-pyrrol und dessen Dimeres (*S.* 41) (H., H., *Am. Soc.* 37, 2550). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid β , β -Dinitro-pyrokoll (H., H., *Am. Soc.* 38, 1071). — $KC_6H_3O_4N_2$. Hellgelbe Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (H., H., *Am. Soc.* 37, 2548). — $AgC_6H_3O_4N_2$. Gelber flockiger Niederschlag (H., H.).

Methylester $C_6H_7O_4N_2 = HNC_4H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (*S.* 27). *B.* Durch kurzes Erwärmen von äquimolekularen Mengen Natrium-nitromalondialdehyd und Glycinmethylester-hydrochlorid in 65%igem Alkohol und Behandeln der Reaktionslösung mit wenig 20%iger Natronlauge bei 50° (HALE, HOYT, *Am. Soc.* 37, 2547). — Prismen (aus Alkohol). *F*: 198°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

Äthylester $C_7H_8O_4N_2 = HNC_4H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [β -Nitro- β -formyl-äthyliden]-aminoessigsäure-äthylester (Ergw. Bd. III/IV, *S.* 473) bei der Einw. von wäBrig-alkoholischer Natronlauge bei 50° (HALE, HOYT, *Am. Soc.* 37, 2546). — Prismen (aus Alkohol). *F*: 174°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.

5-Nitro-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_5H_4O_4N_2 = \begin{array}{c} HC - CH \\ | \quad | \\ O_2N \cdot C - NH - C \cdot CO_2H \end{array}$ (*S.* 27). *B.* Beim Erwärmen von α , α' -Dinitro-pyrokoll (Syst. No. 3593) mit Alkali (HALE, HOYT, *Am. Soc.* 37, 2549; 38, 1070). — Farblose Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in Chloroform, Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid α , α' -Dinitro-pyrokoll (H., H., *Am. Soc.* 38, 1070).

2. *Pyrrrol-carbonsäure* - (3), *Pyrrrol-β-carbonsäure* $C_5H_5O_2N =$
 $HC \text{---} C \cdot CO_2H$
 $HC \text{---} NH \text{---} CH$ (S. 27). B. Beim Erhitzen von Pyrrrolmagnesiumbromid im Kohlendioxyd-Strom auf 250—270° (ODDO, MOSCHINI, G. 42 II, 255).

2. Carbonsäuren $C_6H_7O_2N$.

1. *1,2-Dihydro-pyridin-carbonsäure* - (2), *1,2-Dihydro-picolinsäure*
 $C_6H_7O_2N =$
 $HC \text{---} CH \text{---} CH$
 $HC \text{---} NH \text{---} CH \text{---} CO_2H$

1-[α-Phenylimino-benzyl]-1,2-dihydro-picolinsäure-nitril (P),
 1-[α-Phenylimino-benzyl]-2-cyan-1,2-dihydro-pyridin (P) $C_{19}H_{15}N_3$,
 s. nebenstehende Formel. B. Das Hydrochlorid entsteht aus je 1 Mol
 Benzoesäure-phenylimid-chlorid, wasserfreier Blausäure und Pyridin
 (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, B. 47, 756). — $C_{19}H_{15}N_3 + HCl$. Gelbe Pris-
 men mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 253°. Die krystallwasserhaltigen
 Prismen verwittern an der Luft. Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Chloroform,
 unlöslich in Äther und Ligroin. — Pikrat $C_{19}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Prismen (aus
 Alkohol). F: 180°. Löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

2. *2-Methyl-pyrrrol-carbonsäure* - (3) $C_6H_7O_2N =$
 $HC \text{---} C \cdot CO_2H$
 $HC \text{---} NH \text{---} C \cdot CH_3$ (S. 28). B.

Beim Verseifen des Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (BENARY, B. 44, 495). — F: 168° (Zers.).
 Äthylester $C_8H_{11}O_2N = HNC_4H_9(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Acetessigester und α,β-Di-
 ochlor-diäthyläther in wädr. Ammoniak (BENARY, B. 44, 495). — Blätter (aus verd. Alkohol).
 F: 78—79°. Kp_{760} : 162°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser.
 Löst sich in konz. Salpetersäure mit rotvioletter Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit Aceton
 und wenig konz. Salzsäure β-Bis-[5-methyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-propan (Syst. No. 3670)
 (H. FISCHER, ZIMMERMANN, H. 89, 165).

3. *4-Methyl-pyrrrol-carbonsäure* - (3) $C_6H_7O_2N =$
 $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$
 $HC \text{---} NH \text{---} CH$ (vgl. S. 28).

B. Aus 4-Methyl-pyrrrol-dicarbonensäure-(2,3)-äthylester-(3) durch Kochen mit 20%iger Kali-
 lauge (PILOTY, HIRSCH, A. 395, 71). — Flocken (aus Äther). F: 149°. Sehr leicht löslich in
 Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen
 auf den Schmelzpunkt 3-Methyl-pyrrrol.

3. Carbonsäuren $C_7H_9O_2N$.

1. *2,4-Dimethyl-pyrrrol-carbonsäure* - (3) $C_7H_9O_2N =$
 $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$
 $HC \text{---} NH \text{---} C \cdot CH_3$

(S. 28). B. Neben dem Äthylester aus Acetessigester und salzsaurem Aminoaceton in 20%iger
 Natronlauge (PILOTY, HIRSCH, A. 395, 70). — F: 183° (P., H.). — Gibt mit 4-Dimethylamino-
 benzaldehyd in salzsaure Lösung eine rote Färbung (H. FISCHER, MEYER-BETZ, H. 75, 237).

Äthylester $C_9H_{13}O_2N = HNC_4H_9(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 28). B. s. o. bei der Säure. —
 Krystalle (aus Petroläther). F: 75—76° (PILOTY, HIRSCH, A. 395, 70). — Liefert bei der Einw.
 von Formaldehyd in wädrig-alkoholischer Salzsäure Bis-[3,5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl-(2)]-
 methan (Syst. No. 3670) (P., STOCK, DORMANN, B. 47, 1130; P., KRANNICH, WILL, B. 47,
 2544); reagiert analog mit Acetaldehyd (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 87, 264). Konden-
 siert sich mit 2,5-Dimethyl-pyrrrol-aldehyd-(3) in Gegenwart von konz. Salzsäure zu [2,5-Di-
 methyl-pyrryl-(3)]-[3,5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrroleninyliden-(2)]-methan (P., K., W., B.
 47, 2541). Gibt beim Erhitzen mit 2,4-Dimethyl-3-acetyl-pyrryl und Formaldehyd in alko-
 holisch-wädriger Salzsäure [3,5-Dimethyl-4-acetyl-pyrryl-(2)]-[3,5-dimethyl-4-carbäthoxy-
 pyrryl-(2)]-methan (F., B., H. 87, 261); reagiert analog mit 2,4-Dimethyl-5-acetyl-pyrryl
 und mit 2,5-Dimethyl-pyrrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (F., B.). — Verhalten im Organismus
 des Kaninchens: F., MEYER-BETZ, H. 75, 237.

2. *2,3-Dimethyl-pyrrrol-carbonsäure* - (4) $C_7H_9O_2N =$
 $HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$
 $HC \text{---} NH \text{---} C \cdot CH_3$

B. Aus dem Äthylester beim Verseifen (PILOTY, WILKE, B. 45, 2588). Bei 20-stän-
 digem Kochen von 4,5-Dimethyl-pyrrrol-dicarbonensäure-(2,3)-äthylester-(3) mit 20%iger
 Kalilauge (P., W., B. 45, 2587; P., HIRSCH, A. 395, 73). — Krystalle (aus Wasser).
 F: 188° (P., W.; P., H.). — Liefert beim Erhitzen auf 190—195° im Kohlendioxyd-

Strom 2,3-Dimethyl-pyrrol und geringe Mengen Bis-[2,3-dimethyl-pyrrol] (S. 42) (P., H.; P., W.). Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Phosphoroxychlorid in Petroläther erhält man [2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid (s. u.) (P., W., BLÖMER, A. 407, 13). 2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) gibt bei der Einw. von Phosphortrichlorid bei Zimmertemperatur und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkohol neben geringen Mengen einer Verbindung $C_{16}H_{22}O_5N_2$ (s. u.) 4,7-Dioxo-2,3,4',5'-tetramethyl-4,7-dihydro-

[pyrrolo-2',3':5,6-indol] $CH_3 \cdot \overset{||}{C} - \overset{||}{C} \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$ (Syst. No. 3593) (P., W., BL., A. 407, 17); letztgenannte Verbindung entsteht auch unter der Einw. von Phosphorpentachlorid ohne Verdünnungsmittel, während sich in Gegenwart von Petroläther [2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid bildet (P., W., BL., A. 407, 15). 2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) gibt mit Pikrinsäure das Pikrat der dimeren 2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) (s. u.) (P., W., B. 46, 1603). Liefert mit Formaldehyd in wäfrig-alkoholischer Lösung bei der Einw. von wenig konz. Salzsäure das Anhydrid des Bis-[4,5-dimethyl-3-carboxy-pyrrol-(2)]-methans (Syst. No. 3670) (P., STOCK, DORMANN, B. 47, 1129). Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man 4,7-Dioxo-2,3,4',5'-tetramethyl-4,7-dihydro-[pyrrolo-2',3':5,6-indol und Essigsäure-

[2,3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid; dieses Anhydrid entsteht bei der Einw. von Acetylchlorid auf 2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) in Gegenwart von Pyridin in Äther als einziges Produkt, während sich bei der Einw. von Acetylchlorid auf das Kaliumsalz der Säure in kaltem Petroläther daneben wenig [2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid bildet (P., W., B. 46, 1599; P., W., BL., A. 407, 9, 11, 12). Bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Essigester entsteht eine Verbindung $C_{21}H_{22}O_5N_2$ (s. u.) (P., W., BL., A. 407, 14).

Dimere 2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4), Bis-[2,3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)] $C_{14}H_{18}O_4N_2 = (C_7H_9O_2N)_2$. B. Das Pikrat entsteht bei der Umsetzung von 2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) mit Pikrinsäure in Essigester + Petroläther (PILOTY, WILKE, B. 46, 1603). — Pikrat $C_{14}H_{18}O_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rote Stäbchen (aus Essigester + Petroläther). F: 143°. Wird durch kalte Lösungsmittel gespalten.

Verbindung $C_{16}H_{22}O_4N_2$ $\left[= \begin{array}{c} CH_3 \cdot \overset{||}{C} - \overset{||}{C} \cdot CO \cdot O \quad HC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} - \overset{||}{C} (OH) \cdot \overset{||}{C} - \overset{||}{C} \cdot CH_3 \end{array} + C_2H_5 \cdot OH ? \right]$.

B. In geringer Menge bei der Einw. von Phosphortrichlorid auf 2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) bei Zimmertemperatur und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (PILOTY, WILKE, BLÖMER, A. 407, 18). — Citronengelbe Platten und Säulen (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 80° heller. F: ca. 250° (Zers.). Löslich in Säuren, mit gelber Farbe; die Farbe verschwindet bei Zusatz von Alkali und kehrt beim Ansäuern der Lösung wieder.

Verbindung $C_{21}H_{22}O_5N_2$. B. Aus 2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Pyridin in Essigester (PILOTY, WILKE, BLÖMER, A. 407, 14). — Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich bei 140—150°. — Liefert beim Erhitzen auf 250° 4,7-Dioxo-2,3,4',5'-tetramethyl-4,7-dihydro-[pyrrolo-2',3':5,6-indol] (Syst. No. 3593).

2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_9H_{13}O_2N = HNC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von 4,5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2,3)-äthylester-(3) in Kohlendioxid-Atmosphäre auf 225° (PILOTY, WILKE, B. 45, 2588). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser. — Gibt mit Pikrinsäure eine in roten Platten kristallisierende Verbindung (P., W., B. 46, 1603).

Essigsäure-[2,3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid $C_9H_{11}O_3N = HNC_4H(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Bei der Einw. von Acetylchlorid auf 2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) in Gegenwart von Pyridin in Äther oder auf ihr Kaliumsalz in kaltem Petroläther (PILOTY, WILKE, BLÖMER, A. 407, 11). Neben anderen Produkten beim Kochen von 2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) mit Acetanhydrid (P., W., BL., A. 407, 10). — Lockere Masse (aus Äther + Petroläther). Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 145° erhitztes Bad sofort, erstarrt wieder und schmilzt dann unscharf bei 180° unter Zersetzung. — Geht beim Erhitzen auf 150° in das nachstehende Anhydrid über.

[2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid $C_{14}H_{18}O_3N_2 = [HNC_4H(CH_3)_2 \cdot CO]_2O$. B. Aus dem Kaliumsalz der 2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) durch Kochen mit Phosphoroxychlorid in Petroläther oder, neben Essigsäure-[2,3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)]-anhydrid (s. o.) beim Behandeln mit Acetylchlorid in kaltem Petroläther (PILOTY, WILKE, BLÖMER, A. 407, 12, 13). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 2,3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) in Petroläther (P., W., BL., A. 407, 16). — Tafeln und Prismen (aus Alkohol). F: 236°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Kochen mit Petroläther oder beim Erwärmen mit Acetanhydrid in 4,7-Dioxo-2,3,4',5'-tetramethyl-4,7-dihydro-[pyrrolo-

2',3':5,6-indol] $CH_3 \cdot \overset{||}{C} - \overset{||}{C} \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$ (Syst. No. 3593) über.
 $CH_3 \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CO \cdot \overset{||}{C} - \overset{||}{C} \cdot CH_3$

1.2.3-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) $C_8H_{11}O_2N = CH_3 \cdot NC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung mit konz. Kalilauge (PILOTY, WILKE, *B.* 46, 1601). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 229° (Bräunung). — Gibt mit Pikrinsäure ein in roten Prismen krystallisierendes anomales Pikrat (P., W.). Liefert beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid 4.7-Dioxo-1.2.3.1'.4'.5'-hexamethyl-4.7-dihydro-[pyrrolo-2'.3':5.6-indol] (Syst. No. 3593) (P., W., BLÖMER, *A.* 407, 28).

Äthylester $C_{10}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot NC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Dime-thylsulfat auf die Kaliumverbindung des 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylesters in Benzol (PILOTY, WILKE, *B.* 46, 1601). — Prismen (aus Wasser). F: 52°.

1-Äthyl-2.3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) $C_9H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot NC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Diäthylsulfat auf die Kaliumverbindung des 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylesters in Benzol und Verseifung des entstandenen Esters mit siedender konzentrierter Alkalilauge (PILOTY, WILKE, *B.* 46, 1600). — Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Liefert bei der trocknen Destillation im Kohlendioxyd-Strom 1-Äthyl-2.3-dimethyl-pyrrol. Gibt mit Pikrinsäure ein in roten Prismen krystallisierendes anomales Pikrat.

1-Acetyl-2.3-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{11}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf die Kaliumverbindung des 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylesters in Toluol (PILOTY, WILKE, *B.* 45, 2589). — Rötliche Nadeln (aus Petroläther). F: 65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen in Benzol im Rohr auf 270—280° und Verseifen des Reaktionsprodukts 2.3-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(4) (P., W., BLÖMER, *A.* 407, 14).

3. 3.5 - Dimethyl - pyrrol - carbonsäure - (2) $C_7H_9O_2N = \begin{array}{c} HC - C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CO_2H \end{array}$ (*S.* 29). *B.* Durch Oxydation von 3.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(2) mit Kaliumpermanganat in Aceton (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 24 II, 199; A., PASSERINI, *G.* 51 I, 277).

4. 2.5 - Dimethyl - pyrrol - carbonsäure - (3) $C_7H_9O_2N = \begin{array}{c} HC - C \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ (*S.* 29). Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in wäBrig-alkoholischer Salzsäure [Benzol-sulfonsäure-(1)]- <4 azo 4>-[2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)] (Syst. No. 3366) (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* 76, 482).

Äthylester $C_9H_{13}O_2N = HNC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S.* 29). Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl.* [4] 19, 176, 182; K., GOUNDER, *Bl.* [4] 19, 222, 408. Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 210—220° 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H.* 80, 15). Gibt mit Formaldehyd in wäBrig-alkoholischer Salzsäure Bis-[2.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(3)]-methan (Syst. No. 3670) (F., B., *H.* 87, 259). Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure in wäBrig-alkoholischer Salzsäure [Benzol-sulfonsäure-(1)]- <4 azo 4>-[2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester] (Syst. No. 3366) (F., B., *H.* 76, 481). Kondensiert sich mit 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthyl-ester und Formaldehyd in wäBrig-alkoholischer Salzsäure zu [3.5-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(2)]-[2.5-dimethyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(3)]-methan (Syst. No. 3670) (F., B., *H.* 87, 258). — Verhalten im Organismus des Kaninchens: F., MEYER-BETZ, *H.* 75, 238.

1.2.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{10}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot NC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S.* 29). Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] 19, 176; K., GOUNDER, *Bl.* [4] 19, 226.

1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (*S.* 30). Verhalten im Organismus des Kaninchens: H. FISCHER, MEYER-BETZ, *H.* 75, 239.

Äthylester $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S.* 30). Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] 19, 176; K., GOUNDER, *Bl.* [4] 19, 229.

1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_7H_9O_3N = HO \cdot NC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (*S.* 30). Das beim Erhitzen auf 140° nach KNORR (*A.* 236, 302) entstehende dickflüssige Öl ist nicht 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol, sondern ein Polymerisationsprodukt; 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol bildet sich schon bei kurzem Kochen der Säure mit Wasser (BLAISE, *C. r.* 158, 1687).

Äthylester $C_9H_{13}O_3N = HO \cdot NC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S.* 30). F: 61° (BLAISE, *C. r.* 158, 1687). — Natriumverbindung. Nadeln. Gegen Wasser ziemlich beständig.

1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (P) $C_9H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot NC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?) (S. 30). Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] 19, 176; K., GOUNDER, *Bl.* [4] 19, 227.

1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{10}H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NC_4H(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. KORSCHUN, *ROLL, Bl.* [4] 33 [1923], 59. — B. Aus α -Acetonyl-acetessigester und Semicarbazid in alkoh. Lösung (BORSCHKE, SPANNAGEL, A. 331, 315). — Krystalle (aus Alkohol). F: 230° (B., Sr.). — Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei 50° und 98°: K., *Bl.* [4] 19, 177, 182; K., GOUNDER, *Bl.* [4] 19, 229, 411.

4. Carbonsäuren $C_8H_{11}O_2N$.

1. 2-Methyl-3-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(4) $C_8H_{11}O_2N =$
 $HO_2C \cdot C \text{---} C \cdot C_2H_5$

$HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$. B. Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifen mit 50%iger Kalilauge (PILOTY, WILKE, BLÖMER, A. 407, 36). — Tafeln (aus Chloroform). F: 128°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Essigester, ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum über den Schmelzpunkt 2-Methyl-3-äthyl-pyrrol. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 170° entsteht 4.7-Di-oxo-2.5'-dimethyl-3.4'-diäthyl-4.7-dihydro-[pyrrolo-2'.3':5.6-indol] (Syst. No. 3593).

Äthylester $C_{10}H_{15}O_2N = HNC_4H(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 5-Methyl-4-äthyl-pyrrol-dicarbonensäure-(2.3)-äthylester-(3) durch Erhitzen auf 210° im Kohlendioxyd-Strom (PILOTY, WILKE, BLÖMER, A. 407, 36). — Rosa Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 108°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol und Essigester, unlöslich in Petroläther und Wasser.

1.2-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(4) $C_9H_{13}O_2N = CH_3 \cdot NC_4H(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$. B. Aus der Kaliumverbindung des 2-Methyl-3-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylesters beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Benzol und Verseifen des entstandenen Esters mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (PILOTY, WILKE, BLÖMER, A. 407, 38). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen auf 230° im Kohlendioxyd-Strom 1.2-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol, mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 170° 4.7-Di-oxo-1.2.4'.5'-tetramethyl-3.4'-diäthyl-4.7-dihydro-[pyrrolo-2'.3':5.6-indol].

2. [3.5-Dimethyl-pyrrol-(2)]-essigsäure $C_8H_{11}O_2N =$
 $HC \text{---} C \cdot CH_3$
 $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

B. Aus 2.4-Dimethyl-pyrrol-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(5) beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H. FISCHER, BARTHOLOMAUS, B. 45, 1924; F., RÖSE, H. 91, 187). Die im Vakuum erhaltenen Krystalle verharzen an der Luft schnell. — Gibt beim Erhitzen auf 180–200° 2.3.5-Trimethyl-pyrrol (F., R.). Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung (F., B.). Liefert mit p-Diazobenzolsulfonsäure [4-(4-Sulfo-phenyl-hydrazono)-3.5-dimethyl-pyrroleninyl-(2)]-essigsäure (S. 573) (F., B.).

3. 2.4.5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_8H_{11}O_2N =$
 $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$
 $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$

B. Aus dem Äthylester beim Verseifen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (KNORR, HESS, B. 44, 2762). — Zersetzt sich bei 198°. — Gibt beim Erhitzen im Stickstoff- oder Wasserstoff-Strom 2.3.5-Trimethyl-pyrrol.

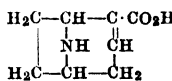
Äthylester $C_{10}H_{15}O_2N = HNC_4(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 31). B. Aus äquimolekularen Mengen Isonitroso-methyläthylketon und Acetessigester bei der Einw. von Zinkstaub in Eisessig (KNORR, HESS, B. 44, 2762). Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-pyrrol-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(5) auf den Schmelzpunkt (H. FISCHER, BARTHOLOMAUS, B. 45, 1924). — Nadeln (aus Methanol). F: 104–105° (K., H.). — Liefert beim Behandeln mit starker Schwefelsäure zuerst bei Eiskühlung, schließlich auf dem Wasserbad 2.3.5-Trimethyl-pyrrol (HESS, WISSING, SUCHIER, B. 48, 1871; vgl. F., B., B. 45, 469). Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 200–225° 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol, mit Natrium-äthylat-Lösung auf 215–230° Phyllopyrrol (S. 51) (COLACICCHI, BERTONI, R. A. L. [5] 21 I, 654, 656).

1.2.4.5-Tetramethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot NC_4(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] 19, 177; K., GOUNDER, *Bl.* [4] 19, 233.

1 - Amino - 2.4.5 - trimethyl - pyrrol - carbonsäure - (3) - äthylester $C_{10}H_{16}O_2N_2 = H_2N \cdot NC_4(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] 19, 177; K., GOUNDER, *Bl.* [4] 19, 234.

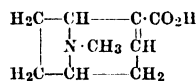
1 - Ureido - 2.4.5 - trimethyl - pyrrol - carbonsäure - (3) - äthylester $C_{11}H_{17}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NC_4(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α, β -Diacetyl-buttersäure-äthylester und Semicarbazid-acetat in Wasser (KORSCHUN, *ROLL, G.* 41 I, 189). — Schmilzt nicht unterhalb 210° (K., R.). — Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kalilauge bei 50° und 98°: K., *Bl.* [4] 19, 177; K., GOUNDER, *Bl.* [4] 19, 236, 413.

4. Nortropen - (2) - carbonsäure - (2), Anhydronorekgonin, Norekgonidin $C_8H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge aus Anhydroekgonin-äthylester beim Behandeln mit Bromcyan in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* 51, 249; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139, 301870; *C.* 1917 II, 714; 1918 I, 250; *Frdd.* 13, 851, 854). Aus O-Benzoyl-N-cyan-nor-1-ekgonin-methylester beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 120° (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* 51, 247; Ch. W. Grenzach, D. R. P. 301870). — F: 254–255° (v. B., M.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (v. B., M.). — Entfärbt Kaliumpermanganat sofort (v. B., M.). — $C_8H_{11}O_2N + HCl$. F: 257° (v. B., M.), 256° (Ch. W. Grenzach). Leicht löslich in Wasser (v. B., M.; Ch. W. Grenzach) und Alkohol, unlöslich in Äther (Ch. W. Grenzach). — Chloraurat. Gelbe Blättchen. F: 204° (v. B., M.). Leicht löslich in Wasser. — $2C_8H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Schwärzt sich von 240° an, schmilzt bei 251° (v. B., M.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.



Äthylester $C_{10}H_{15}O_2N = HNC_7H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Norekgonidin und siedendem Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* 51, 248; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139; *C.* 1917 II, 714; *Frdd.* 13, 851). — Basisches riechendes Öl. Kp_{25} : 157° (v. B., M.); Kp_{20} : 148–151° (Ch. W. Grenzach). In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (v. B., M.), leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (Ch. W. Grenzach). — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol Nortropen-carbonsäure-(2)-äthylester (v. B., M.; Ch. W. Grenzach). — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt gegen 145° (v. B., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol; sehr hygroskopisch. — Chloraurat. Gelbe Blättchen. F: 133°.

Tropen - (2) - carbonsäure - (2), Anhydroekgonin, Ekgonidin $C_9H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 31).



S. 31, Z. 23 v. o. statt „BORMER, A. 422 [1920]“ lies „BOMMER, A. 422 [1921]“.

Anhydroekgonin-äthylester, Ekgonidin-äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot NC_7H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S.* 32). Gibt bei der Reduktion in Methanol mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium einen Tropan-carbonsäure-(2)-äthylester (*S.* 491) (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* 51, 239). Liefert beim Behandeln mit Bromcyan in Äther und folgenden Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° geringe Mengen Norekgonidin (v. B., M.; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139, 301870; *C.* 1917 II, 714; 1918 I, 250; *Frdd.* 13, 851, 854).

N-[γ -Benzoyloxy-propyl]-anhydronorekgonin-äthylester, N-[γ -Benzoyloxy-propyl]-norekgonidin-äthylester, Ekkain $C_{20}H_{25}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_7H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Norekgonidin-äthylester und Benzoesäure-[γ -brom-propylester] in Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* 51, 251; Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139; *C.* 1917 II, 714; *Frdd.* 13, 852). — Öl (v. B., M.). — Physiologische Wirkung: WICHURA, *C.* 1919 I, 765. — $C_{20}H_{25}O_4N + HCl$ (aus Alkohol + Äther). F: 117° (v. B., M.), 116–117° (Ch. W. Grenzach). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol. — Chloroplatinat. Amorph. F: 69–70°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Krystalle. F: 139–141°.

N-[γ -(4-Nitro-benzoyloxy)-propyl]-anhydronorekgonin-äthylester, N-[γ -(4-Nitro-benzoyloxy)-propyl]-norekgonidin-äthylester $C_{20}H_{24}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_7H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Norekgonidin-äthylester und 4-Nitro-benzoesäure-[γ -brom-propylester] auf dem Wasserbad (Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139; *C.* 1917 II, 714; *Frdd.* 13, 852). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure die nachstehende Amino-Verbindung. — $C_{20}H_{24}O_6N_2 + HCl$. Hygroskopische Krystalle. F: 154°.

N-[γ -(4-Amino-benzoyloxy)-propyl]-anhydronorekgonin-äthylester, N-[γ -(4-Amino-benzoyloxy)-propyl]-norekgonidin-äthylester $C_{20}H_{26}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_7H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion der vorangehenden

Verbindung mit Zinn und Salzsäure (Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301189; C. 1917 II, 714; *Frdd.* 13, 853). — Physiologische Wirkung: WICHURA, C. 1919 I, 765. — $C_{30}H_{36}O_4N_2 + 2HCl$. Sehr hygroskopisch (Ch. W. Gr.). Besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. — Chloraurat. F: 93° (Ch. W. Gr.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser. — Chloroplatinat. F: 297° (Ch. W. Gr.).

N-[γ -Benzoyloxy-propyl]-anhydronorekgonin-äthylester-hydroxymethylat, N-[γ -Benzoyloxy-propyl]-norekgonidin-äthylester-hydroxymethylat, Ekkainhydroxymethylat $C_{31}H_{29}O_5N = (HO)(CH_3)(C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)NC_7H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{21}H_{25}O_4N \cdot I$. B. Aus Ekkain und Methyljodid (v. BRAUN, MÜLLER, B. 51, 251). F: 194—195°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-[ϵ -Benzoyloxy-amyl]-anhydronorekgonin-äthylester, N-[ϵ -Benzoyloxy-amyl]-norekgonidin-äthylester $C_{22}H_{25}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot NC_7H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Norekgonidin-äthylester und Benzoesäure-[ϵ -brom-amylester] in Benzol auf dem Wasserbad (Chem. Werke Grenzach A.-G., D. R. P. 301139; C. 1917 II, 714; *Frdd.* 13, 851). — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Benzoyl-anhydronorekgonin-äthylester, N-Benzoyl-norekgonidin-äthylester $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_7H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Norekgonidin-äthylester und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, MÜLLER, B. 51, 248). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol.

5. Carbonsäuren $C_9H_{13}O_2N$.

1. **β -[4.5-Dimethyl-pyrrol-(3)]-propionsäure, Hämopyrrolcarbonsäure.**
 „Phonopyrrolcarbonsäure“ $C_9H_{13}O_2N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{H}{\underset{H}{\underset{|}{C}}} \cdot \overset{H}{\underset{H}{\underset{|}{C}}} \cdot CH_3$ Zur Konstitution vgl. PILOTY, QUITMANN, B. 42, 4696; P., A. 377, 318. — B. Aus Hämin bei der Reduktion mit Jodwasserstoff-Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 1315, 1920; PILOTY, DORMANN, A. 388, 319; P., STOCK, DORMANN, A. 406, 366). Bei der Reduktion von Hämatoporphyrin mit Zinnchlorür und Zinn in rauchender Salzsäure (P., A. 366, 255). Aus den bei der Reduktion von Hämatoporphyrin mit Zinkstaub und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad und Neutralisation des Reaktionsgemisches ausgefallten Zinksalzen beim Erhitzen mit Ätzkali auf 270—320° (P., MERZBACHER, B. 42, 3253). Bei der Reduktion von Mesoporphyrin (F., MEYER-BETZ, H. 82, 102; F., B., RÖSE, H. 84, 280) oder Porphyrinogen (F., B., R., H. 84, 275; F., R., H. 87, 44) mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid oder rotem Phosphor. Bei der Reduktion von Koproporphyrin-methylester mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig in Gegenwart von rotem Phosphor (F., H. 98, 18; vgl. H. FISCHER, H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. 1 [Leipzig 1934], S. 283). In geringer Menge bei der Reduktion von Bilirubin mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig (F., R., B. 47, 795). Zur Trennung von den übrigen beim Hämin-Abbau entstehenden Säuren eignen sich die Pikrate der Säuren (P., St., D., A. 406, 367) oder die Pikrate der Methylester (F., R., B. 47, 793, 795). — Nadeln (aus Wasser). F: 129° (P., St., D., A. 406, 369), 131° (F., H. 98, 18). Kp_{20} : 223° (P., A. 377, 321). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol, löslich in Wasser; löst sich in Säuren und Alkalien (P., A. 366, 257). — Liefert bei raschem Erhitzen auf 230° im Kohlensäure-Strom 2.3-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol und andere Produkte (P., St., D., A. 406, 346, 370; vgl. a. P., A. 377, 321; F., B., B. 45, 1922). Geht in äther. Lösung an der Luft in farbige Oxydationsprodukte über (P., A. 366, 259). Wird beim Kochen mit rauchender Salzsäure und Zinnchlorür (P., A. 366, 258) sowie bei der Kalischmelze (P., A. 377, 320) nicht verändert. Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung Biliverdinsäure (S. 589) und das höherschmelzende Monoxim dieser Säure (P., A. 366, 263; P., QUITMANN, B. 42, 4700; P., D., A. 368, 324; P., St., D., A. 406, 369). Gibt beim Erhitzen mit Natriummethylat- oder Kaliummethylat-Lösung im Rohr auf ca. 225° β -[2.4.5-Trimethyl-pyrrol-(3)]-propionsäure (F., B., H. 83, 67; F., B. 48, 405; vgl. a. P., St., D., A. 406, 347). Gibt mit Chloroform und alkoh. Kalilauge [4.5-Dimethyl-3-(β -carboxy-äthyl)-pyrrol-(2)]-[4.5-dimethyl-3-(β -carboxy-äthyl)-pyrroleninylden-(2)]-methan (Syst. No. 3671) (P., St., D., B. 47, 405). Kondensation mit Formaldehyd: F., B., H. 83, 66. Gibt mit Glyoxal in absol. Alkohol bei 40° α , β -Dioxy- α , β -bis-[4.5-dimethyl-3-(β -carboxy-äthyl)-pyrrol-(2)]-äthylen (?) (Syst. No. 3693) und [4.5-Dimethyl-3-(β -carboxy-äthyl)-pyrrol-(2)]-[4.5-dimethyl-3-(β -carboxy-äthyl)-pyrroleninylden-(2)]-methan (PILOTY, KRANNICH, WILL, B. 47, 2543). Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid das Hydrochlorid der β -[2-Phenylhydrazono-4.5-dimethyl-pyrroleninylnyl-(3)]-propionsäure (S. 573) (P., A. 377, 319); reagiert analog mit p-Diazobenzolsulfonsäure (F., B., B. 45, 1922). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Eisessig im Rohr auf 180—190° β -[4.5-Dimethyl-2-phthalidyliden-pyrroleninylnyl-(3)]-propionsäure (F., KROLLPFEIFFER, H. 82, 269; vgl. ODDO,

G. 55 [1925], 242; F., ORTH, A. 502 [1933], 238. — Verhalten im Organismus des Kaninchens: **F., MEYER-BETZ, H. 75, 240.** — Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung eine rote Färbung (F., M.-B.). — Pikrat $C_{10}H_{15}O_2N + C_6H_5O_2N_3$. Krystalle (aus Essigester). **F: 162—163° (P., St., D., A. 406, 368), 163° (Zers.) (F., B., B. 45, 1315; F., H. 98, 18).** 1 Tl. löst sich in ca. 30 Tln. siedendem Essigester (P., St., D.).

β -[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure-methylester $C_{10}H_{15}O_2N = HNC_4H(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Hämopyrrolcarbonsäure bei der Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge (PILOTY, A. 366, 259) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung (H. FISCHER, RÖSE, B. 45, 3279). Das Pikrat entsteht aus dem Pikrat der Hämopyrrolcarbonsäure beim Kochen mit Methanol und Pikrinsäure (P., DORMANN, B. 46, 1005). — Nadeln (aus verd. Methanol). **F: 57—58° (F., R.), 59° (P., D.).** Ist luft- und lichtempfindlich (P.; F., R.). Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol und Äther (F., R.). — Liefert in alkoh. Lösung mit Formaldehyd und konz. Salzsäure oder mit Glyoxal [4.5-Dimethyl-3-(β -carbomethoxy-äthyl)-pyrryl-(2)]-[4.5-dimethyl-3-(β -carbomethoxy-äthyl)-pyrroleninyliiden-(2)]-methan (F., EISMAYER, B. 47, 2022). — Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung (F., R.). — Pikrat $C_{10}H_{15}O_2N + C_6H_5O_2N_3$. Braune Nadeln (aus Alkohol). **F: 121—122° (F., RÖSE, B. 45, 3279), 122° (F., D., B. 46, 1005).** Sehr schwer löslich in Essigester (F., R., B. 47, 792).

β -[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure-äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = HNC_4H(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Pikrat entsteht beim Kochen des Pikrats der Hämopyrrolcarbonsäure mit Alkohol und Pikrinsäure (PILOTY, DORMANN, B. 46, 1006). — Tafeln. **F: 134°.** Sehr leicht löslich in Äther und Essigester, ziemlich leicht in Petroläther, sehr schwer in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{17}O_2N + C_6H_5O_2N_3$. Hellgelbe Nadeln. **F: 93°.** Leicht löslich in Alkohol und Essigester.

2. β -[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure, Kryptopyrrolcarbonsäure, „Isophonopyrrolcarbonsäure“ $C_9H_{13}O_2N =$

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ | \qquad \qquad | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$$
B. Bei der Spaltung von Häm in mit Jodwasserstoff und Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid (PILOTY, DORMANN, B. 46, 1004; P., STOCK, DORMANN, A. 406, 374; H. FISCHER, RÖSE, B. 47, 792). Aus Bilirubin bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid (P., THIANNHAUSER, A. 390, 206; F., R., B. 45, 1581; F., BARTHOLOMÄUS, B. 45, 1985; F., R., B. 45, 3278; 47, 795; H. 82, 398; 89, 267); ebenso aus Bilirubinsäure (F., R., B. 45, 3279; H. 89, 268). Bei der Reduktion von Mesoporphyrin mit Jodwasserstoff und Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid (F., MEYER-BETZ, H. 82, 103). Die Trennung von Hämopyrrolcarbonsäure erfolgt über die Pikrate (P., St., D., A. 406, 367) oder über die Pikrate der Methylester (F., R., B. 47, 791, 793). — Krystalle (aus Wasser). **F: 140° bzw. 142° (F., R., B. 47, 794, 795).** Leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Petroläther (P., Th., A. 390, 207). — Liefert bei der Oxydation mit Bleidioxid Biliverdinsäure (S. 589) (F., B., B. 45, 1985). Gibt mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung Biliverdinsäure und ihr niedrigerschmelzendes Monoxim (S. 589) (P., Th., A. 390, 207; P., St., D., A. 406, 372; F., B., B. 45, 1986; F., R., B. 47, 794). Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung auf 225° erhält man Phyllopyrrolcarbonsäure (S. 501) (F., B. 48, 406). Bei der Einw. von p-Diazobenzolsulfonsäure entsteht β -[5-(4-Sulfo-phenylhydrazono)-2.4-dimethyl-pyrroleninyli-(3)]-propionsäure (S. 574) (F., B.). — Pikrat $C_9H_{13}O_2N + C_6H_5O_2N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). **F: 155—156° (F., R., B. 47, 794).** 1 Tl. löst sich in ca. 15 Tln. siedendem Essigester (P., St., D., A. 406, 367, 371).

β -[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure-methylester $C_{10}H_{15}O_2N = HNC_4H(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von Kryptopyrrolcarbonsäure (H. FISCHER, RÖSE, B. 45, 3280). Das Pikrat entsteht beim Kochen des Pikrats der Kryptopyrrolcarbonsäure mit methylalkoholischer Pikrinsäure (PILOTY, STOCK, DORMANN, A. 406, 372). — Krystalle (aus verd. Methanol). **F: 47—48° (F., R.).** — Pikrat $C_{10}H_{15}O_2N + C_6H_5O_2N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). **F: 112° bis 113° (F., R., B. 47, 793), 105—106° (P., St., D.).** Sehr leicht löslich in Essigester (F., R.).

3. β -[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-propionsäure $C_9H_{13}O_2N =$

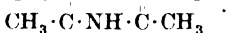
$$\begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \qquad | \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$$
B. Aus 2.4-Dimethyl-pyrrol-[carbonsäure-(3)-äthylester]-[β -propionsäure]-(5) beim Erhitzen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 1925; F., RÖSE, H. 91, 187). — Nicht rein dargestellt. — Destilliert zum Teil unzersetzt; gleichzeitig entsteht anscheinend 2.4-Dimethyl-pyrrol (FISCHER, RÖSE, H. 91, 188). Liefert mit p-Diazobenzolsulfonsäure β -[4-(4-Sulfo-phenylhydrazono)-3.5-dimethyl-pyrroleninyli-(2)]-propionsäure.

4. **2,4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol-carbonsäure - (3)** $C_5H_{13}O_2N =$
 $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$

$C_2H_5 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$. B. Aus dem Äthylester (s. u.) beim Verseifen mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (KNORR, HESS, B. 44, 2763; 45, 2626 Anm. 1). — Zersetzt sich bei ca. 200°. — Gibt beim Erhitzen im Stickstoff- oder Wasserstoff-Strom 2,4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol.

Äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = HNC_4(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus äquimolekularen Mengen Isonitroso-methylpropylketon und Acetessigester bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig (KNORR, HESS, B. 44, 2763; 45, 2626 Anm. 1; HESS, WISSING, SUCHIER, B. 48, 1881). — Nadeln (aus Methanol). F: 106–107° (K., H.). — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure 2,4-Dimethyl-5-äthyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 77, 194; H. W., S.).

5. **2,5-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol-carbonsäure - (3)** $C_5H_{13}O_2N =$
 $C_2H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$



Äthylester $C_{11}H_{17}O_2N = HNC_4(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 33). B. Durch Reduktion äquimolekularer Mengen Isonitroso-diäthylketon und Acetessigester mit Zinkstaub in Essigsäure (VECCHI, G. 44 I, 477; HESS, WISSING, SUCHIER, B. 48, 1878). — Nadeln (aus Methanol). F: 106–107°¹⁾ (V.). Löslich in Methanol und Alkohol, schwerer löslich in Chloroform und Aceton, schwer löslich in Wasser (V.).

6. **Carbonsäuren** $C_{10}H_{15}O_2N$.

1. **β -[4-Methyl-2-äthyl-pyrrol-(3)]-propionsäure, Xanthopyrrolcarbon-**
 $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

$C_{10}H_{15}O_2N = HC \cdot NH \cdot C \cdot C_2H_5$. B. In geringer Menge bei der Reduktion von Hämin mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid (PILOTY, DORMANN, A. 388, 324; B. 45, 2593; 46, 1003; P., STOCK, DORMANN, A. 406, 372)²⁾. — Prismen (aus Wasser). F: 108° (P., D., B. 46, 1003; P., ST., D.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther, ziemlich schwer in Wasser (P., D.). — Gibt mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung Biliverdinsäure (S. 589) und ihr niedriger schmelzendes Monoxim (P., D.; P., ST., D.). — Pikrat $C_{10}H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 143° (P., D., B. 46, 1004). Löst sich in ca. 15 Tln. siedendem Essigester (P., ST., D.).

2. **2,4-Dimethyl-5-propyl-pyrrol-carbonsäure - (3)** $C_{10}H_{15}O_2N =$



$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$. B. Aus dem Äthylester (s. u.) beim Verseifen mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (KNORR, HESS, B. 44, 2764; 45, 2626 Anm. 1). — F: ca. 210° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen im Stickstoff- oder Wasserstoff-Strom 2,4-Dimethyl-5-propyl-pyrrol.

Äthylester $C_{12}H_{19}O_2N = HNC_4(CH_3)_2(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus äquimolekularen Mengen Isonitroso-methylbutylketon und Acetessigester bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig (KNORR, HESS, B. 44, 2764; 45, 2626 Anm. 1). — Krystalle (aus Methanol). F: 110°.

3. **β -[2,4,5-Trimethyl-pyrrol-(3)]-propionsäure, Phyllopyrrolcarbon-**
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$

$C_{10}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3$. B. Aus β -[4,5-Dimethyl-pyrrol-(3)]-propionsäure beim Erhitzen mit Natriummethylat- oder Kaliummethylat-Lösung im Rohr auf ca. 225° (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 83, 67; F., B. 48, 405; vgl. PILOTY, STOCK, DORMANN, A. 406, 347); ebenso aus β -[2,4-Dimethyl-pyrrol-(3)]-propionsäure (F., B. 48, 406). Aus Hämin beim Erhitzen mit Kaliummethylat-Lösung im Rohr auf 220–230° (F., RÖSE, H. 87, 43; B. 47, 796) sowie bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Eisessig in Gegenwart von Phosphoniumjodid (PILOTY, DORMANN, B. 46, 1007; P., STOCK, DORMANN, A. 406, 373; F., R., H. 91, 190). Beim Erhitzen von Bilirubin mit Natriummethylat- oder Kaliummethylat-Lösung (F., R., B. 46, 441; H. 89, 270), von Mesobilirubinogen (Hemibilirubin) mit Natriummethylat-Lösung (F., R., B. 46, 442) oder von Bilirubinsäure mit

¹⁾ Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

²⁾ Diese Säure konnte von H. FISCHER (H. FISCHER, H. ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934], S. 279; F., Priv.-Mitt.) bei der Hämin-Spaltung nicht erhalten werden: ihre Bildung bei dieser Reaktion ist mit Rücksicht auf die Hämin-Formel von H. FISCHER wenig wahrscheinlich.

Kaliummethylat-Lösung (F., R., *H.* 89, 266) im Rohr auf ca. 220°. Aus Koproporphyrin-methylester beim Erhitzen mit Kaliummethylat-Lösung im Rohr auf 240° (F., *H.* 88, 21; vgl. H. FISCHER, H. ORT, Die Chemie des Pyrrols, Bd. I [Leipzig 1934], S. 287). — Prismen (aus Wasser). F: 89° (F., R., *B.* 47, 797), 94° (P., D., *B.* 46, 1007). — Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf 300–350° destilliert die Säure zum Teil unzersetzt, zum Teil wird sie unter Bildung von 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol gespalten (F., R., *H.* 91, 189). Sehr luftempfindlich (F., B.). Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung das höherschmelzende Monoxim der Biliverdinsäure (S. 589) (F., R., *H.* 89, 264). — Pikrat $C_6H_{15}O_2N + C_6H_3O_2N_3$. Gelbe Tafeln (aus Essigester). F: 128° (P., St., D., *A.* 406, 373). 129–130° (F., R., *B.* 47, 797). Leicht löslich in Essigester und Alkohol, löslich in Äther (P., D., *B.* 46, 1007).

Methylester $C_{11}H_{17}O_2N = HNC_4(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phyllopyrrol-carbonsäure in Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (H. FISCHER, RÖSE, *B.* 47, 796). — Kp₁₀: 157–158°. — Pikrat $C_{11}H_{17}O_2N + C_6H_3O_2N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 97° bis 98°.

4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_2N$.

1. Carbonsäuren $C_6H_5O_2N$.

1. **Pyridin-carbonsäure-(2), Pyridin- α -carbonsäure, α -Picolin-säure**, gewöhnlich schlechthin **Picolinsäure** genannt, $C_6H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 33). *B.* Zur Bildung durch Oxydation von technischem Picolin mit Kaliumpermanganat vgl. HESS, LEIBBRANDT, *B.* 50, 385; LEY, FICKEN, *B.* 50, 1132. Neben 2-Oxymethyl-pyridin beim Schütteln von α -Pyridinaldehyd mit 50%iger Kalilauge unter Kühlung (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* 410, 108). Beim Erhitzen von 6-Chlorpyridin-carbonsäure-(2) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) im Rohr auf 160° (E. FISCHER, HESS, STAHLSCHEIDT, *B.* 45, 2463). — Krystalle (aus Benzol). F: 135° (HA., LÉ.), 136° (HESS, LEIB.). Sehr leicht löslich in Eisessig (HESS, LEIB.); 10 g Alkohol lösen bei 20° 0,95 g Picolinsäure (HESS, LEIB.). Absorptionsspektrum in 50%iger Schwefelsäure: LEY, FICKEN, *B.* 50, 1131. — Gibt beim Kochen mit Chloressigsäure in sehr verd. Natronlauge Picolinsäurebetain (S. 503) (KIRPAL, *M.* 31, 972). — $Cu(C_6H_4O_2N)_2 + 2H_2O$. Tiefblaue Nadeln oder blauviolette Blättchen (LEY, FICKEN, *B.* 50, 1132). Lichtabsorption in wäbr. Lösung: LEY, HEGGE, *B.* 48, 82. — $Cr(C_6H_4O_2N)_3 + H_2O$. Rote Krystalle. Schwer löslich in Wasser (L., F.). — $Cr(OH)(C_6H_4O_2N)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Blaue Krystalle. Unlöslich in Wasser (L., F.). — Kobaltosalz. Lichtabsorption in wäbr. Lösung: L., F., *B.* 50, 1128. — $Co(C_6H_4O_2N)_3 + H_2O$. Violette Tafeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Mineralsäuren; Absorptionsspektrum in 50%iger Schwefelsäure: L., F., *B.* 50, 1126, 1133. — $Co(C_6H_4O_2N)_3 + 2H_2O$. Blaßrote Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. Absorptionsspektrum in 50%iger Schwefelsäure: L., F. Beim Erhitzen mit 25%iger Essigsäure im Rohr auf 170–180° entsteht das vorangehende Salz. — $Pt(C_6H_4O_2N)_2$. Gelbliche Nadeln (L., F.). Schwer löslich in Wasser.

Picolinsäure-chlorid $C_6H_4ONCl = NC_5H_4 \cdot COCl$ (S. 35). Gibt beim Erhitzen mit Benzol und Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Thionylchlorid Phenyl- α -pyridyl-keton (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* 48, 2047). Bildet mit Pyridin bei Gegenwart von Thionylchlorid einen unbeständigen blauen Farbstoff (W., H., *B.* 48, 2045).

Picolinsäure-hydrazid $C_6H_7ON_3 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Picolinsäureäthylester mit Hydrazinhydrat (H. MEYER, MALLY, *M.* 33, 395). — Nadeln (aus Benzol). F: 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und heißem Benzol.

Picolinsäure-phenylhydrazid $C_{12}H_{11}ON_3 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Picolinsäureäthylester mit Phenylhydrazin (H. MEYER, MALLY, *M.* 33, 413). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184–185°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Picolinsäure-benzalhydrazid $C_{13}H_{11}ON_3 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Picolinsäurehydrazid in wäbr. Lösung mit Benzaldehyd (H. MEYER, MALLY, *M.* 33, 396). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108°.

Picolinsäure-[2-chlor-benzalhydrazid] $C_{13}H_{10}ON_3Cl = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Schütteln von Picolinsäurehydrazid mit 2-Chlor-benzaldehyd in alkoh. Lösung (H. MEYER, MALLY, *M.* 33, 397). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Picolinsäure-vanillalhydrazid $C_{14}H_{13}O_3N_3 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Picolinsäurehydrazid und Vanillin in wäbr. Lösung (H. MEYER, MALLY, *M.* 33, 396). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 208–209°. Sehr schwer löslich in

heißem Wasser, leicht in Alkohol sowie in der Wärme in Chloroform, Äther und Benzol. Löslich in Alkalien und in Salzsäure mit gelber Farbe.

Picolinsäure-azid $C_6H_4ON_4 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Bei Einw. von Natriumnitrit auf eine Lösung von Picolinsäurehydrazid in verd. Salzsäure (H. MEYER, MALLY, *M.* **33**, 397). — Scharf riechende Krystalle (aus Äther). Ist sehr leicht flüchtig. Verpufft beim Erhitzen. — Beim Erhitzen der äther. Lösung mit Alkohol entsteht α -Pyridyl-urethan (Syst. No. 3393).

1-Carboxymethyl-2-carboxy-pyridiniumhydroxyd $C_6H_5O_3N = (HO)(HO_2C \cdot CH_2)NC_5H_4 \cdot CO_2H$. — Chlorid $C_6H_5O_3N \cdot Cl$. *B.* Beim Eindampfen des Betains (s. u.) mit Salzsäure (KIRPAL, *M.* **31**, 972). Prismen. F: 181°.

Anhydrid, Picolinsäurebetain $C_8H_7O_4N = [\bar{O} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \overset{+}{N}C_5H_4 \cdot CO \cdot O]H$. *B.* Beim Erhitzen von Picolinsäure mit Chloressigsäure in sehr verd. Natronlauge (KIRPAL, *M.* **31**, 972). — Prismen. F: 165° (Zers.).

6-Chlor-pyridin-carbonsäure-(2), 6-Chlor-picolinsäure $C_6H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erst bei gelinder Wärme, dann bei 100° und Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Eis (E. FISCHER, HESS, STAHLSCHEIDT, *B.* **45**, 2461). — Krystalle (aus Ligroin), Tafeln (aus Alkohol). F: gegen 190° (korr.). Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform in der Wärme, ziemlich schwer in Äther, schwer in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) auf 160° Picolinsäure. — $Cu(C_6H_3O_2NCl)_2 + 4H_2O$. Hellblaue Säulen. — Silbersalz. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_3O_2NCl)_2 + H_2O$. Spieße.

3,4,5-Trichlor-pyridin-carbonsäure-(2), 3,4,5-Trichlor-picolinsäure

$C_6H_2O_2NCl_3$, s. nebenstehende Formel (S. 38). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad 3,5-Dichlor-4-oxy-picolinsäure, mit konz. Ammoniak auf 140° 3,5-Dichlor-4-amino-picolinsäure (SELL, *Soc.* **99**, 1682).

Methylester $C_6H_4O_2NCl_3 = NC_5HCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (S. 38). Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **103**, 2291.

Amid $C_6H_2ON_2Cl_3 = NC_5HCl_3 \cdot CO \cdot NH_2$ (S. 38). Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **103**, 2292.

2. Pyridin-carbonsäure-(3), Pyridin- β -carbonsäure, Nicotinsäure $C_6H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 38). *V.* In der Reiskleie (SUZUKI, SHIMAMURA, ODAKE, *Bio. Z.* **43**, 99; SU., MATSUNAGA, *C.* **1913** I, 1036; DRUMMOND, FUNK, *Biochem. J.* **8**, 604). — *B.* Beim Erhitzen von 3-Cyan-pyridin-carbonsäure-(2) über den Schmelzpunkt und Verseifen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45**, 2258). In geringer Menge beim Belichten einer wäßr. Lösung von Nicotin bei Gegenwart von Sauerstoff (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **48**, 182; R. A. L. [5] **24** I, 92). — F: 228–229° (unkorr.) (SU., SH., O.), 231° (SCH., K.), 234° (C., SL.). — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid und wenig Alkohol auf 150°, Überführen des entstandenen quartären Jodids in das Chlorid (Nadeln; F: 238°) und darauffolgenden Hydrieren bei Gegenwart von Platin 1-Äthyl-1,2,5,6-tetrahydro-nicotinsäure (?) (WINTERSTEIN, WEINHAGEN, *H.* **100**, 183). Beim Kochen von Nicotinsäure mit Chloressigsäure in sehr verd. Natronlauge entsteht Nicotinsäurebetain (S. 504) (KIRPAL, *M.* **31**, 972). — Nicotinsäure geht im Organismus des Hundes nach peroraler Eingabe in Trigonellin und Nicotinursäure (s. u.) über (ACKERMANN, *Z. Biol.* **59**, 17). — Gibt mit Phosphormolybdänsäure eine gelbe, mit Kaliumwismutjodid eine fleischfarbene Fällung (Wl., WEIN., *H.* **100**, 174). — $C_6H_5O_2N + HCl$. F: 263° (DRUMMOND, FUNK, *Biochem. J.* **8**, 604), 273–274° (Organic Syntheses, Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 380). Löslich in Alkohol (D., F.). — $2C_6H_5O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. F: 253° (D., F.). — Phosphorwolframat. Prismen. Löslichkeit in Wasser 0,05, in Alkohol 0,2, in 50%igem Methanol 2,1, in reinem Aceton 6,5, in 75%igem wäßrigem Aceton 58,0 g in 100 g Lösungsmittel bei 18–20° (D., *Biochem. J.* **12**, 18, 22). — Pikrat $C_6H_5O_2N + C_6H_5O_3N_3$. Hellgelbe Stäbchen (aus Wasser). F: 214° (unkorr.: Zers.) (SUZUKI, SHIMAMURA, ODAKE, *Bio. Z.* **43**, 99).

Nicotinsäure-chlorid $C_6H_4ONCl = NC_5H_4 \cdot COCl$ (S. 40). Gibt mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und wenig Thionylchlorid Phenyl- β -pyridyl-keton (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* **48**, 2048), mit Toluol p-Tolyl- β -pyridyl-keton (HALLA, *M.* **32**, 749), mit Anisol [4-Methoxy-phenyl]- β -pyridyl-keton (W., HART.).

Nicotinsäure-carboxymethylamid, „ β -Pyridinursäure“, „Nicotinursäure“ $C_8H_8O_3N_2 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Findet sich im Harn von Hunden nach Verfüttung von Nicotinsäure (ACKERMANN, *Z. Biol.* **59**, 18). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt

unscharf zwischen 225° und 233°. — Wird beim Kochen mit Barytwasser in Nicotinsäure und Aminoessigsäure gespalten. — Kupfersalz. Hellblau. Äußerst schwer löslich. — $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2)_2$.

Nicotinsäure-[2-chlor-benzalhydrazid] $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_3\text{Cl} = \text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$. B. Beim Schütteln von Nicotinsäurehydrazid mit 2-Chlor-benzaldehyd in alkoh. Lösung (H. MEYER, MALLY, M. 33, 399). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 160—161°. Unlöslich in Äther und kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol und Benzol.

Nicotinsäure-vanillalhydrazid $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$. B. Aus Nicotinsäurehydrazid und Vanillin in wäbr. Lösung (H. MEYER, MALLY, M. 33, 400). — F: 126—127°. Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. Löslich in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe. — $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 + 2\text{HCl}$. Gelbe Nadeln. F: 241—243° (Zers.).

Nicotinsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Nicotinsäure-methylbetains, Ammoniumbase des Trigonellins $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = (\text{HO})(\text{CH}_2)\text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (S. 42). B. Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Nicotinsäure mit Dimethylsulfat auf 120—140°, Behandeln des Reaktionsprodukts in wäbr. Lösung mit Bariumhydroxyd und nachfolgenden Eindampfen mit Salzsäure (WINTERSTEIN, WEINHAGEN, H. 100, 181).

Anhydrid, Nicotinsäure-methylbetain, Trigonellin $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_2\cdot\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_4\cdot$

$\text{CO}\cdot\text{O}$ (S. 42). V. In jungen Blättern von *Morus alba* (YOSHIMURA, H. 88, 343). In den oberirdischen Teilen von *Mirabilis jalapa* (Yo., TRIER, H. 77, 296). In unreifen Früchten (SCHULZE, L. V. St. 73, 59) und in jungen grünen Pflanzen (SCH., H. 71, 42; SCH., TRIER, H. 76, 264) von *Pisum sativum*. In den Blättern und Stengeln von *Stachys sylvatica* (SCH., T., H. 76, 272). In den Knollen von *Dahlia variabilis* und in den Wurzeln von *Scorzonera hispanica* (SCH., T., H. 76, 264; 81, 55). — B. Findet sich nach Verfütterung von Nicotinsäure im Harn von Hunden (ACKERMANN, Z. Biol. 59, 17). — Liefert beim Hydrieren mit 4 Atomen Wasserstoff in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Platinschwarz 1-Methyl-x.x.x.x-tetrahydro-nicotinsäure (S. 490), bei vollständiger Hydrierung Dihydroarecaidin (S. 486) (WINTERSTEIN, WEINHAGEN, H. 100, 176, 182). Gibt mit Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid rote bzw. gelbe Prismen (ROEDER, B. 46, 3727). — Verhalten im Organismus und physiologische Wirkung: KOHLRAUSCH, Z. Biol. 57, 290, 301.

Salze $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}\cdot\text{Ac}$ bzw. $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \text{HAc}$. $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$. F: 257—258° (WINTERSTEIN, WEINHAGEN, H. 100, 181). — $2\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (TRIER, H. 85, 383). — Pikrat $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_5$. Gelbe Nadeln oder Prismen. F: 198—200° (YOSHIMURA, TRIER, H. 77, 296; Y., H. 88, 344). Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Anhydrid des 1-Carboxymethyl-3-carboxy-pyridiniumhydroxyds, Nicotinsäurebetain $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{N} = [\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}]\text{H}$. B. Beim Kochen von Nicotinsäure mit Chloressigsäure in sehr verd. Natronlauge (KIRPAL, M. 31, 972). Aus Chinolinsäurebetain durch längeres Erhitzen auf 100° oder durch Kochen mit Wasser (K.). — Prismen (aus Wasser). F: 190° (Zers.).

3. Pyridin-carbonsäure-(4), Pyridin-γ-carbonsäure, Isonicotinsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$, s. nebenstehende Formel (S. 45). B. Bei der Oxydation von β-[γ-Pyridyl]-acrylsäure mit Kaliumpermanganat (RABE, KINDLER, B. 52, 1849). — Gibt beim Kochen mit Chloressigsäure in sehr verd. Natronlauge Isonicotinsäurebetain (KIRPAL, M. 31, 971).

Isonicotinsäure-hydrazid $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_3 = \text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$. B. Beim Erwärmen von Isonicotinsäureäthylester mit Hydrazinhydrat (H. MAYER, MALLY, M. 33, 400). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. — Gibt beim Behandeln mit Alkalinitrit und Salzsäure bei 0° ein äußerst flüchtiges, charakteristisch riechendes Azid. — $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_3 + 2\text{HCl}$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°.

Isonicotinsäure-benzalhydrazid $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_3 = \text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. B. Beim Schütteln von Isonicotinsäurehydrazid in wäbr. Lösung mit Benzaldehyd (H. MEYER, MALLY, M. 33, 401). — Schuppen (aus verd. Alkohol oder Xylol).

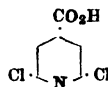
Isonicotinsäure-[2-ohlor-benzalhydrazid] $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ON}_3\text{Cl} = \text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214° (H. MEYER, MALLY, M. 33, 402). Unlöslich in Alkohol, kaltem Wasser, Äther, Ligroin und Benzol.

Isonicotinsäure-vanillalhydrazid $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$. B. Aus Isonicotinsäurehydrazid und Vanillin in wäbr. Lösung (H. MEYER, MALLY, M. 33, 402). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 218°.



Anhydrid des 1-Carboxymethyl-4-carboxy-pyridiniumhydroxyds, Isonicotinsäurebetain $C_8H_7O_4N = [\bar{O} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \overset{+}{N}C_5H_4 \cdot CO \cdot \bar{O}]H$. *B.* Beim Kochen von Isonicotinsäure mit Chloressigsäure in sehr verd. Natronlauge (KIRPAL, *M.* 31, 971). — Nadeln (aus Wasser). *F:* 262° (Zers.).

2,6-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(4), 2,6-Dichlor-isonicotinsäure $C_6H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel (*S.* 47). Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). *F:* 210° (H. MEYER, v. BECK, *M.* 36, 734). — Liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Ammoniak bei Gegenwart von Kupferpulver im Autoklaven auf 210° 2,6-Diamino-pyridin-carbonsäure-(4) (*M.*, v. B., *M.* 36, 741).



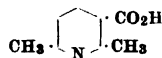
Methylester $C_7H_5O_2NCl_2 = NC_5H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung von 2,6-Dichlor-isonicotinsäure mit Chlorwasserstoff (H. MEYER, v. BECK, *M.* 36, 735). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 82°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther. — Einw. von Hydrazinhydrat führt bei Abwesenheit eines Lösungsmittels in der Wärme zu 6-Chlor-2-hydrazinopyridin-carbonsäure-(4)-hydrazid, in alkoh. Lösung zu 2,6-Dichlor-isonicotinsäurehydrazid.

Hydrazid $C_6H_5ON_3Cl_2 = NC_5H_2Cl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 2,6-Dichlor-isonicotinsäure mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (H. MEYER, v. BECK, *M.* 36, 737). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 184°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Azid $C_6H_5ON_4Cl_2 = NC_5H_2Cl_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Beim Behandeln des Hydrazids (s. o.) mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei 0° (H. MEYER, v. BECK, *M.* 36, 737). — *F:* 89°. — Verpufft nur schwach beim Erhitzen über freier Flamme. Gibt beim Kochen mit Alkohol 2,6-Dichlor-4-carbäthoxyamino-pyridin. — Reizt die Nasenschleimhäute ziemlich stark.

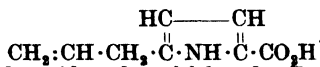
2. Carbonsäuren $C_8H_9O_2N$.

1. **2,6-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2,6-Dimethylnicotinsäure, α,α' -Lutidin- β -carbonsäure** $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.



Äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = NC_5H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S.* 52). *B.* Man erhitzt das Natriumsalz des Formylacetons mit Acetessigester, Ammoniak und Ammoniumacetat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (RABE, *B.* 45, 2171). — Eigenartig riechendes Öl. *Kp.*₁₅: 129—130° (korr.); *Kp.*₇₄₂: 244—245° (korr.). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. *D*₄²⁰: 1,060; *n*_D²⁰: 1,5070. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F:* 137°. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrolonat. *F:* 142° (Zers.).

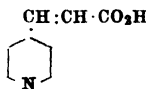
2. **5-Allyl-pyrrol-carbonsäure-(2)** $C_8H_9O_2N =$



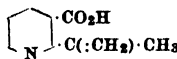
B. Beim Umsetzen von 2-Allyl-pyrrol mit Pyrrolmagnesiumbromid und nachfolgenden Behandeln mit Kohlendioxyd (HESS, *B.* 46, 3128). — Krystalle (aus Ligroin). *F:* 117—118° (Zers.). — Zerfällt beim Erhitzen in 2-Allyl-pyrrol und Kohlendioxyd. Zersetzt sich zum Teil beim Kochen in Ligroin.

5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_2N$.

1. **β -[γ -Pyridyl]-acrylsäure, γ -Picolyldenessigsäure** $C_8H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin mit alkoh. Kalilauge (RABE, KINDLER, *B.* 52, 1848). — Rötlichbraune Krystalle. *F:* 296° (korr.; Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser. Sehr leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-carbonsäure-(4). — $C_8H_7O_2N + HCl + H_2O$. Bräunliche Krystalle. *F:* 243—244° (korr.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. — $C_8H_7O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. *F:* 235° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

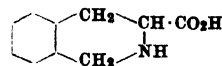


2. **2-Isopropenyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Isopropenyl-nicotinsäure** $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In sehr geringer Menge neben dem Lacton der 2-[α -Oxy-isopropyl]-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 4278) bei Einw. von 6 Mol Methylmagnesiumjodid auf Chinolinsäure- α -methylester in Äther (SIMONIS, COEN, *B.* 47, 1240). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). *F:* 107—108°. Leicht löslich in Benzol.

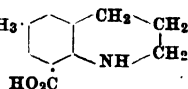


3. 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(3)

$C_{10}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von dl-Phenylalanin mit Methylal in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (PICTET, SPENGLER, B. 44, 2034; P., D. R. P. 241 425; C. 1912 I, 177; *Frdl.* 10, 1185). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 311° (Zers.). Unlöslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Chloroform, ziemlich leicht in warmem Wasser. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Tetrahydroisochinolin.

**4. 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(8)**

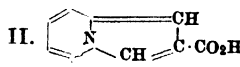
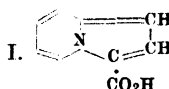
$C_{11}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

1.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(8)

$C_{12}H_{15}O_2N = (HO_2C)(CH_3)C_6H_2$ B. Neben 1.6-Dimethyl-8-oxymethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Erwärmen von 1.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure (v. BRAUN, B. 49, 1109). — Hydrochlorid. Sehr hygroskopisch. — $2C_{12}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. F: 211° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser.

6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_2N$.**1. Carbonsäuren $C_9H_7O_2N$.****1. Pyrrocolin-carbonsäure-(1 oder 2).**

Indolizin-carbonsäure-(1 oder 2), „Pyrindolcarbonsäure“ $C_9H_7O_2N$, Formel I oder II. B. Das Chlorid (s. u.) entsteht beim Be-



handeln von Pyrrocolin (S. 120) mit Phosgen in Toluol; man verseift es durch Kochen mit Natronlauge (SCHOLTZ, FRAUDE, B. 46, 1079). — Nadeln (aus Ligroin). F: 135° (Zers.).

Chlorid $C_9H_6ONCl = NC_8H_6 \cdot COCl$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Ligroin). F: 81° (SCHOLTZ, FRAUDE, B. 46, 1079). — Verwandelt sich beim Aufbewahren in ein grünes Pulver.

2. Indol-carbonsäure-(2), Indol- α -carbonsäure $C_9H_7O_2N$,

s. nebenstehende Formel (S. 61). B. Entsteht neben 2.3-Dioxychinolin, wenn man das Kaliumsalz des Oxalsäure-mono-o-toluidids mit Natriumäthylat auf 340–360° erhitzt (MADELUNG, B. 45, 3524; D. R. P. 262 327; C. 1913 II, 553; *Frdl.* 11, 278). {Der ... Indol- α -carbonsäure-äthylester ... entsteht ... Brenztraubensäureäthylester-phenylhydrazons mit der gleichen Gewichtsmenge Zinkchlorid auf 195° ... *Frdl.* 1, 154}; die Reaktion verläuft mit guter Ausbeute in Methyl-naphthalin bei 130° (Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 238 138; C. 1911 II, 1080; *Frdl.* 10, 332). Der Äthylester entsteht ferner aus Indolmagnesiumjodid und Chlorameisensäureäthylester in Äther (ODDO, SESSA, G. 41 I, 247).

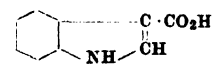


Äthylester $C_{11}H_{11}O_2N = C_8H_6 \cdot \begin{smallmatrix} CH \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. s. o. bei der Säure. — Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 107° (ODDO, SESSA, G. 41 I, 247). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther.

N-Methyl-indol- α -carbonsäure $C_{10}H_9O_2N = C_8H_6 \cdot \begin{smallmatrix} CH \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CO_2H$ (S. 62). Liefert mit Quecksilberacetat in Alkohol 1-Methyl-3-hydroxymercuri-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3457) (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236 893; C. 1911 II, 404; *Frdl.* 10, 1288).

3. Indol-carbonsäure-(3), Indol- β -carbonsäure $C_9H_7O_2N$,

s. nebenstehende Formel (S. 65). B. Beim Erhitzen von Indol mit Natrium ohne Lösungsmittel (WEISSGERBER, B. 43, 3526) oder in Methyl-naphthalin (Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 230 542; C. 1911 I, 524; *Frdl.* 10, 356) auf 190–200° und Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsgemisch. Beim Schmelzen von 3-Acetyl-indol (ODDO, SESSA, G. 41 I, 238) oder von 3-Methyl-2-propionyl-indol (O., G. 43 II, 207) mit Kaliumhydroxyd. — Liefert bei Einw. von Ozon in acetonhaltiger verdünnter Natronlauge Indigo und Anthranilsäure (WEISSGERBER, B. 46, 656; vgl. a. Ges. f. Teerv.).



Nitril, 3-Cyan-indol $C_8H_6N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(CN)} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Bei Einw. von Ameisensäure-isomylester und Natrium auf 2-Amino-benzylcyanid in Äther (PSCHORR, HOPPE, B. 43, 2549). Aus 1-Acetyl-3-cyan-indol (s. u.) bei kurzem Kochen mit verd. Natronlauge (PSCH., H.). — Hellrosa Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 178°.

1-Acetyl-3-cyan-indol $C_{11}H_8ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(CN)} \\ \text{N(CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Aus dem Oxim des β -Indolaldehyds oder aus Indol- β -carbonsäure-nitril beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (PSCHORR, HOPPE, B. 43, 2549). — Nadeln (aus Methanol). F: 202°. — Gibt bei kurzem Kochen mit verd. Natronlauge Indol- β -carbonsäure-nitril.

2. Carbonsäuren $C_{10}H_8O_2N$.

1. **1,2-Dihydro-chinolin-carbonsäure-(2), 1,2-Dihydro-chinaldinsäure** $C_{10}H_8O_2N$, s. nebenstehende Formel.

1-Benzoyl-1,2-dihydro-chinaldinsäure-nitril, 1-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydro-chinolin $C_{17}H_{12}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{N(CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CN}$ (S. 65). Liefert bei Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform 2-Cyan-chinolin (KAUFMANN, DÄNDLIKER, B. 46, 2927; GIVAUDAN, K., D. R. P. 280973; C. 1915 I, 29; Frdl. 12, 737).

1-[α -Phenylimino-benzyl]-1,2-dihydro-chinaldinsäure-nitril (?), 1-[α -Phenylimino-benzyl]-2-cyan-1,2-dihydro-chinolin (?) $C_{23}H_{17}N_3 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{N[C(C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CN}$ (?). B. Das Hydrochlorid entsteht aus je 1 Mol Chinolin, N-Phenyl-benzimidchlorid und Blausäure in Äther bei Zimmertemperatur (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, B. 47, 757). — $C_{23}H_{17}N_3 + \text{HCl}$. Gelbliche Krystalle mit $2\text{H}_2\text{O}$ (aus Wasser); verwittert an der Luft. Schmilzt wasserfrei bei 272°. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Benzanilid. — $C_{23}H_{17}N_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Prismen (aus verd. Schwefelsäure). F: 223°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{23}H_{17}N_3 + \text{HNO}_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 210–213°. Löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Petroläther, Äther und Essigester. — Pikrat $C_{23}H_{17}N_3 + C_6H_5O_7N_3$. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol), dunkelrote Krystalle mit 2 Mol Alkohol (aus Alkohol). F: 180°.

2. **1,4(?) - Dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), 1,4(?) - Dihydro-cinchoninsäure** $C_{10}H_8O_2N$, Formel I.

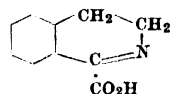
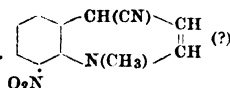
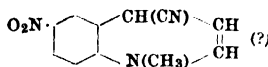
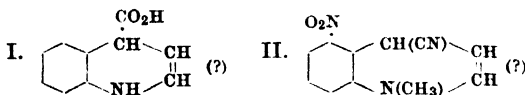
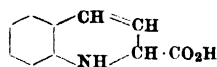
1-Methyl-5-nitro-1,4(?) - dihydro-cinchoninsäure-nitril, 1-Methyl-5-nitro-4-cyan-1,4(?) - dihydro-chinolin $C_{11}H_8O_2N_3$, Formel II. B. Bei Zusatz von Kaliumcyanid-Lösung zu einer mit Äther überschichteten wäßrigen Lösung von 5-Nitro-chinolin-jodmethylat (KAUFMANN, B. 51, 118). — Hellgelbe Würfel oder Säulen (aus Äther). Zersetzt sich langsam beim Erwärmen, vollständig bei 78°. Ziemlich schwer löslich in Äther. — Ist sehr zersetzlich. Riecht nach Blausäure.

1-Methyl-6-nitro-1,4(?) - dihydro-cinchoninsäure-nitril, 1-Methyl-6-nitro-4-cyan-1,4(?) - dihydro-chinolin $C_{11}H_8O_2N_3$, Formel III. B. Analog der vorangehenden Verbindung (KAUFMANN, B. 51, 119). — Hellgelbe Krystalle. F: 108° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther. — Ist sehr zersetzlich. Riecht nach Blausäure.

1-Methyl-6-nitro-1,4(?) - dihydro-cinchoninsäure-nitril, 1-Methyl-6-nitro-4-cyan-1,4(?) - dihydro-chinolin $C_{11}H_8O_2N_3$, Formel IV. B. Analog der vorangehenden Verbindung (KAUFMANN, B. 51, 119). — Gelbe Prismen. Verpufft bei 90–92° unter Verkohlung. — Ist sehr zersetzlich. Riecht nach Blausäure.

3. **3,4-Dihydro-isochinolin-carbonsäure-(1), 3,4-Dihydro-isochinaldinsäure** $C_{10}H_8O_2N$, s. nebenstehende Formel.

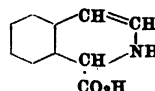
β -Phenäthylamid $C_{15}H_{15}ON_2 = \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. Beim Kochen von Oxalsäure-bis-[β -phenäthylamid] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 475) mit Phosphoroxoxyd, Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxochlorid in Benzol, Toluol oder Xylol (DECKER, KROPP, HOYER, BECKER, A. 395, 309; D. R. P. 245095; C. 1912 I, 1267; Frdl. 10, 1187). — Zerfällt beim Erhitzen mit 15%iger



Salzsäure auf 180° in β -Phenäthylamin, Kohlendioxyd und 3.4-Dihydro-isochinolin. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 191—193°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Toluol und Chloroform, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_{15}H_{15}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$. Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168°. Unlöslich in Benzol.

4. **1.2-Dihydro-isochinolin-carbonsäure-(1), 1.2-Dihydro-isochinaldinsäure** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

2-Benzoyl-1.2-dihydro-isochinaldinsäure-nitril, 2-Benzoyl-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolin $C_{17}H_{13}ON_2 = C_6H_5 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH(CN)} \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5 \end{array}$



(S. 66). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid 1-Cyan-isochinolin (KAUFMANN, DÄNDLIKER, B. 46, 2928; GIRAUDAN, K., D. R. P. 280973; C. 1915 I, 29; Fridl. 12, 737).

2-Anilino-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolin $C_{16}H_{13}N_3 = C_6H_5 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH(CN)} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \end{array}$

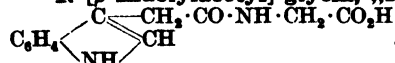
B. Beim Behandeln von N-Anilino-isochinoliniumchlorid mit Kaliumcyanid in Wasser (ZINCKE, KROLLPFEIFFER, A. 408, 337). — Fast farblose Nadeln (aus Methanol). F: 110°. In Methanol und Alkohol in der Hitze ziemlich leicht löslich mit roter Farbe, löslich in Äther, Chloroform und Benzol mit gelbroter, in der Wärme mit dunkelroter Farbe. — Wird durch konz. Salzsäure oder Eisessig in das Chlorid bzw. Acetat des N-Anilino-isochinoliniumhydroxyds übergeführt. Liefert beim Erhitzen mit Kaliumcyanid in Methanol 1-Cyan-isochinolin.

5. **[Indolyl-(3)]-essigsäure, β -Indolylessigsäure, Skatol- ω -carbonsäure** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel

(S. 66). B. Beim Durchströmen der überlebenden Kaninchen-leber mit β -[Indolyl-(3)]-äthylamin (EWINS, LAIDLAW, Biochem. J. 7, 18; GUGGENHEIM, LÖFFLER, Bio. Z. 72, 339). Bei Einw. des Bacillus Proteus vulgaris Hauser auf Tryptophan (BERTHELOT, C. r. 156, 641). — Nach Verfütterung an Hunde findet sich im Harn Indolacetursäure (s. u.) (E., L.). — Gibt mit p-Dimethylamino-benzaldehyd bei Gegenwart von rauchender Salzsäure oder von 25%iger Salzsäure und etwas Natriumnitrit eine violettrote Färbung (SALKOWSKI, Bio. Z. 97, 125; vgl. HERTER, J. biol. Chem. 4, 254). — Pikrat. Orangerot. F: 174° (E., L.).

Urorosein (S. 67). Ist nicht identisch mit Skatolrot (HOMER, J. biol. Chem. 22, 355). Als Chromogen des Uroroseins im Harn kommt auch Indolacetursäure in Frage (EWINS, LAIDLAW, Biochem. J. 7, 24; H., J. biol. Chem. 22, 353). — Absorptionsspektrum in Amylalkohol: ARNOLD, H. 71, 3; H., J. biol. Chem. 22, 362.

N-[β -Indolylacetyl]-glycin, „Indolacetursäure“ $C_{15}H_{13}O_2N_2 =$



. B. Erscheint im Harn von Hunden nach Verfütterung

von β -Indolylessigsäure oder β -[Indolyl-(3)]-äthylamin (EWINS, LAIDLAW, Biochem. J. 7, 20). — Krystalle mit 1 H₂O (aus Wasser). F: 94° (E., L.). Fast unlöslich in Ligroin und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Essigester (E., L.). — Gibt die Urorosein-Reaktion (E., L.; HOMER, J. biol. Chem. 22, 353). — Pikrat $C_{15}H_{13}O_2N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Orangerote Tafeln (aus Wasser). F: 145° (E., L.).

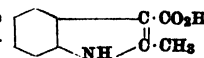
6. **3-Methyl-indol-carbonsäure-(2), Skatol-carbonsäure-(2)** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 67). B. Bei Einw.

von Kohlendioxyd auf [3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumbromid bei 315—320° (ODDO, G. 42 I, 370). — F: 164—165°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Kälte eine gelbe Färbung. — $Ba(C_{10}H_8O_2N)_2$. Krystalle.



7. **2-Methyl-indol-carbonsäure-(3)** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende

Formel (S. 67). B. Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumbromid in siedendem Toluol (ODDO, G. 42 I, 371). Bei der Oxydation von 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) mit Kaliumpermanganat in Aceton (ALESSANDRI, R. A. L. [5] 24 II, 199; A., PASSERINI, G. 51 I, 271). — F: 176° (Zers.) (A., P.), 174° (Zers.) (O.). — $Ba(C_{10}H_8O_2N)_2$. Krystalle (O.).



Äthylester $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5 \begin{array}{l} \text{C(CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (S. 67). B. Beim Behandeln

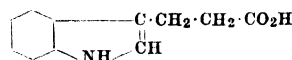
von [2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumjodid mit Chlorameisensäureäthylester in siedendem Äther (ODDO, G. 42 I, 374). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 135°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer löslich in Petroläther, schwer in Wasser. — Gibt mit warmer konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

1.2-Dimethyl-indol-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$ (S. 67).

B. Beim Erhitzen von 1.2-Dimethyl-indol-aldehyd-(3) mit alkal. Permanganat-Lösung (ANGELI, ALESSANDRI, R. A. L. [5] 23 II, 97).

3. β -[Indolyl-(3)]-propionsäure, β -[β -Indolyl]-propionsäure, Skatol- ω -essigsäure $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 69).

Farbreaktionen mit Formaldehyd, Glyoxal oder Glyoxylsäure und konz. Schwefelsäure: HOMER, *Biochem. J.* 7, 117. Gibt mit p-Dimethylamino-benzaldehyd und Salzsäure eine unbeständige hellrosa Färbung; bei Anwendung von rauchender Salzsäure wird die Lösung erst rotviolett, dann grün, auf Zusatz von Natriumnitrit blau (SALKOWSKI, *Bio. Z.* 97, 127).



4. Carbonsäuren $C_{13}H_{15}O_2N$.

1. α -[1.2-Dihydro-chinolyt-(2)]-isobuttersäure $C_{13}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

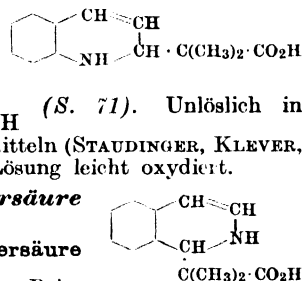
α -[1-Isobutyryl-1.2-dihydro-chinolyt-(2)]-isobuttersäure $C_{17}H_{21}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=CH \\ N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \\ | \\ CO \cdot CH(CH_3)_2 \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (S. 71). Unlöslich in

Wasser und Petroläther, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, A. 374, 19). — Wird durch Permanganat in Soda-Lösung leicht oxydiert.

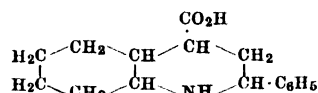
2. α -[1.2-Dihydro-isochinolyt-(1)]-isobuttersäure $C_{13}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

α -[2-Isobutyryl-1.2-dihydro-isochinolyt-(1)]-isobuttersäure $C_{17}H_{21}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=CH \\ N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \\ | \\ CO \cdot CH(CH_3)_2 \end{smallmatrix} \cdot N \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ B. Beim

Erhitzen von „Dimethylketen-Isochinolin“ (S. 414) mit verd. Salzsäure (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, A. 374, 23). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 138°.



5. 2-Phenyl-dekahydrochinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-dekahydrocinchoninsäure, Dekahydroatophan $C_{16}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Hydrierung von Atophan in Essigsäure bei 52° und 4 Atm. Wasserstoffdruck in Gegenwart von kolloidalem Platin (SKITA, BRUNNER, B. 49, 1602). — Pulver. F: 330° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in Alkalien und Säuren.



7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_2N$.

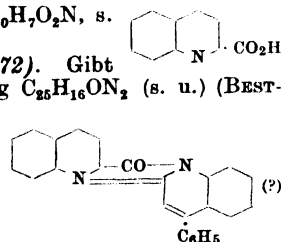
1. Carbonsäuren $C_{10}H_7O_2N$.

1. Chinolin-carbonsäure-(2), Chinaldinsäure $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Chinaldinsäure-chlorid $C_{10}H_6ONCl = NC_6H_4 \cdot COCl$ (S. 72). Gibt beim Kochen mit 4-Phenyl-chinolin in Benzol eine Verbindung $C_{25}H_{16}ON_2$ (s. u.) (BESTHOEN, B. 46, 2767).

Verbindung $C_{25}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Chinaldinsäure-chlorid mit 4-Phenyl-chinolin in Benzol (BESTHOEN, B. 46, 2767). — Braunrote, metallisch glänzende Tafeln (aus Benzol). Schmilzt unscharf oberhalb 240°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther. Die Lösungen sind rot. — Wird in Benzol im Sonnenlicht bei Luftzutritt unter Bildung von 4-Phenyl-carbostyryl oxydiert. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 4-Phenyl-carbostyryl und Chinaldinsäure.

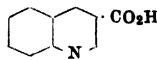
Chinaldinsäure-nitril, 2-Cyan-chinolin, [Chinolyt-(2)]-cyanid $C_{10}H_6N_2 = NC_6H_4 \cdot CN$ (S. 73). B. Beim Behandeln von 1-Benzoyl-2-cyan-1.2-dihydro-chinolin mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (KAUFMANN, DÄNDLIKER, B. 46, 2927; GIVAUDAN,



K., D. R. P. 280973; *C.* 1915 I, 29; *Frdl.* 12, 737). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94° (K., D.; G., K.). Kp_{20-25} : 160—170° (K., D.). Ist mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Wasser und Ligroin (K., D.). — Gibt mit $2\frac{1}{4}$ Mol Methylmagnesiumjodid in Äther + Benzol 2-Acetyl-chinolin (K., D., BURKHARDT, *B.* 46, 2931; K., D. R. P. 282457; *C.* 1915 I, 583; *Frdl.* 12, 738).

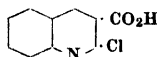
Chinaldinsäure-N-oxyd $C_{10}H_7O_3N = O:NC_6H_5 \cdot CO_2H$ (*S.* 73). *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-cinnamoylameisensäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (HELLER, *B.* 43, 1924).

2. **Chinolin-carbonsäure-(3)** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 74). *B.* Bei der Reduktion von 2-Chlor-chinolin-carbonsäure-(3) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor (MILLS, WATSON, *Soc.* 97, 745). — Krystalle (aus Alkohol). F: 275°.



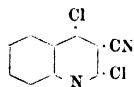
Amid $C_{10}H_7ON_2 = NC_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Chinolin-carbonsäure-(3) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Einw. von konz. Ammoniak auf das entstandene Chlorid (MILLS, WATSON, *Soc.* 97, 745). — Nadeln (aus Wasser). F: 198—199°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Wird durch warme Natronlauge verseift.

2-Chlor-chinolin-carbonsäure-(3) $C_{10}H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel (*S.* 74). Erweicht bei ca. 204° (Zers.), ist gegen 240° geschmolzen (MILLS, WATSON, *Soc.* 97, 745 Anm.). — Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor Chinolin-carbonsäure-(3).

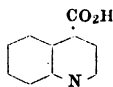


Amid $C_{10}H_6O_2NCl = NC_6H_5Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphoroxychlorid und konz. Ammoniak (MILLS, WATSON, *Soc.* 97, 754). — Farblose Krystalle (aus Wasser). F: 200—201°.

2,4-Dichlor-chinolin-carbonsäure-(3)-nitril, 2,4-Dichlor-3-cyan-chinolin $C_{10}H_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 2,4-Dioxy-3-cyan-chinolin mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (GABRIEL, *B.* 51, 1504). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169°. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3).

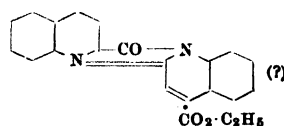


3. **Chinolin-carbonsäure-(4), Cinchoninsäure** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 74). *B.* Beim Behandeln des Amids (s. u.) mit salpetriger Säure (KAUFMANN, PEYER, *B.* 45, 1809). — Fluoresciert im ultravioletten Licht (RABE, MARSHALL, *A.* 362, 361 Anm. 3). — Cinchoninsäure kann als Stickstoffquelle für Schimmelpilze und Hefen dienen (EHRlich, *Bio. Z.* 79, 158). — $Cu(C_{10}H_6O_2N)_2 + 6NH_3$. Blau (LEY, *B.* 47, 2952).



Cinchoninsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_2N = NC_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S.* 75). Liefert beim Erhitzen mit Essigester und Natriumäthylat in Benzol β -Oxo- β -[chinolyl-(4)]-propionsäure-äthylester (RABE, PASTERNAK, *B.* 46, 1033; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 268830; *C.* 1914 I, 312; *Frdl.* 11, 980).

Verbindung $C_{22}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (*S.* 76). *B.* {Beim Erwärmen von Chinaldinsäure-chlorid mit Cinchoninsäure-äthylester (BESTHORN ... *Frdl.* 8, 531; *B.* 46, 2768). — Grünlich schimmernde Nadeln (aus Benzol). F: 238°. Schwer löslich in Äther, ziemlich schwer in kaltem Benzol. — Wird in Benzol durch Luft bei gleichzeitiger Belichtung zu 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester oxydiert.



Cinchoninsäure-chlorid $C_{10}H_6ONCl = NC_6H_5 \cdot COCl$ (*S.* 76). *B.* Zur Bildung aus Cinchoninsäure und Thionylchlorid vgl. KARRER, *B.* 50, 1503. — Gibt mit Pyrrolmagnesiumjodid in Benzol [Pyrrol-(2)]-[chinolyl-(4)]-keton.

Cinchoninsäure-amid $C_{10}H_7ON_2 = NC_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ (*S.* 76). *B.* Aus dem Nitril (s. u.) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 160—180° oder mit konz. Schwefelsäure auf 120°, neben geringen Mengen Cinchoninsäure, oder besser beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Wasserstoffperoxyd-Lösung (KAUFMANN, PEYER, *B.* 45, 1809). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 181°. — Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure Cinchoninsäure.

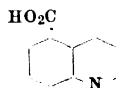
Cinchoninsäure-nitril, 4-Cyan-chinolin, [Chinolyl-(4)]-cyanid $C_{10}H_6N_2 = NC_6H_5 \cdot CN$ (*S.* 76). *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Jodmethylats (*S.* 511) im Kohlendioxid-Strom auf 210—220° (KAUFMANN, WIDMER, *B.* 44, 2062; vgl. K., *B.* 51, 121). — Krystalle (aus Äther oder Ligroin). F: 102° (K., PEYER, *B.* 45, 1808). Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig (K., P.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (K., W.). — Gibt beim Hydrieren in verd. Salzsäure bei Gegenwart von kolloidalem Palladium sowie bei der

Reduktion mit Zink und Salzsäure oder Eisessig 4-Aminomethyl-chinolin (RABE, B. 46, 1024). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 160—180° oder mit konz. Schwefelsäure auf 120° Cinchoninsäureamid und geringe Mengen Cinchoninsäure (K., P., B. 45, 1808). Gibt in äther. Lösung beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid 4-Acetyl-chinolin, mit Phenylmagnesiumbromid 4-Benzoyl-chinolin (K., P., KUNKLER, B. 45, 3093; KAUFMANN, D. R. P. 276656; C. 1914 II, 367; *Frdl.* 11, 978). Beim Umsetzen mit 2 Mol Äthylmagnesiumjodid in Äther entstehen 4-Propionyl-chinolin, γ -Amino- γ -[chinolyl-(4)]-pentan und 4-Äthyl-chinolin (R., PASTERNAK, B. 46, 1030). Bei Einw. von Benzylmagnesiumchlorid wurde nur 4-Benzyl-chinolin isoliert (R., P.). — Pikrat $C_{10}H_6N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 177° (K., P.).

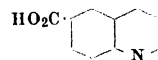
Cinchoninsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Cinchoninsäure-methylbetains $C_{11}H_{11}O_3N = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot CO_2H$ (S. 76). B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Cinchoninsäure-nitril-jodmethylat (s. u.) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (KAUFMANN, WIDMER, B. 44, 2062). — Beim Behandeln des Jodids mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung erhält man 1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4). — Jodid $C_{11}H_{10}O_2N \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 230° (unkorr.; Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 228°.

Cinchoninsäure-nitril-hydroxymethylat, 1-Methyl-4-cyan-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{10}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot CN$. — Jodid $C_{11}H_9N_2 \cdot I$. B. Beim Behandeln von 1-Methyl-4-cyan-1.4(?)-dihydro-chinolin (*Hptw.* S. 65) mit Jod in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (KAUFMANN, WIDMER, B. 44, 2061) oder besser von Pyridin (K., B. 51, 120). Rote Nadeln. F: 216° (unkorr.; Zers.) (K., W.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol (K., W.). Zerfällt bei der trocknen Destillation in Methyljodid und 4-Cyan-chinolin (K., W.; K.). Liefert beim Behandeln mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 1-Methyl-4-cyan-chinolon-(2) (K., W.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° bildet sich Cinchoninsäure-jodmethylat (K., W.).

4. **Chinolin-carbonsäure - (5)** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 78). B. Beim Erhitzen von 5-Methyl-chinolin mit Chromschwefelsäure im Rohr auf 150° (v. JAKUBOWSKI, B. 43, 3031). — F: 338—340° (korr.).



5. **Chinolin-carbonsäure - (6)** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 79). B. Bei der Oxydation von Chinolin-aldehyd-(6) mit Chromschwefelsäure in der Wärme (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 29). — Nadeln. F: 291—292°.

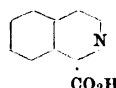


Nitril, 6-Cyan-chinolin, [Chinolyl-(6)]-cyanid $C_{10}H_6N_2 = NC_9H_6 \cdot CN$ (S. 80). B. Bei der Destillation von (nicht näher beschriebenem) N,N'-Di-[chinolyl-(6)]-thioharnstoff mit Kupferpulver und Paraffinöl, neben 6-Amino-chinolin (BAYER & Co., D. R. P. 259363; C. 1913 I, 1741; *Frdl.* 11, 203).

3 - Brom - chinolin - carbonsäure - (6) $C_{10}H_6O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(6) mit Chromschwefelsäure (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 37). — Nadeln (aus Alkohol). F: 245°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. — $Ba(C_{10}H_5O_2NBr)_2$. Nadeln.



6. **Isochinolin-carbonsäure-(1), Isochinaldinsäure** $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 82). B. Beim Verseifen des Nitrils (s. u.) mit heißen Säuren oder Alkalien (KAUFMANN, DÄNDLKER, B. 46, 2929). — Nadeln (aus Wasser). F: 161° (K., D.), 162° (ZINCKE, KROLLFFEIFFER, A. 408, 339).

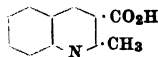


Amid $C_{10}H_8ON_2 = NC_9H_6 \cdot CO \cdot NH_2$ (S. 82). B. Beim Erwärmen des Nitrils (s. u.) mit konz. Schwefelsäure (ZINCKE, KROLLFFEIFFER, A. 408, 339). — F: 168—169°.

Nitril, 1-Cyan-isochinolin $C_{10}H_6N_2 = NC_9H_6 \cdot CN$. B. Beim Erhitzen von 2-Benzoyl-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolin mit Phosphorpentachlorid auf 125—130° (KAUFMANN, DÄNDLKER, B. 46, 2928; GRVAUDAN, KAUF., D. R. P. 280973; C. 1915 I, 29; *Frdl.* 12, 737). Bei Einw. von Kaliumcyanid auf 2-Anilino-1-cyan-1.2-dihydro-isochinolin (S. 508) in Methanol oder auf die rote Verbindung $C_{15}H_{11}N_3$, die beim Behandeln von N-Anilino-isochinoliniumchlorid (S. 147) mit überschüssigem Alkali entsteht (ZINCKE, KROLLFFEIFFER, A. 408, 337, 338). — Nadeln (aus Petroläther bzw. verd. Methanol). F: 78° (KAUF., Priv.-Mitt.; G., KAUF.), 93° (Z., KR.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (KAUF., D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin (KAUF., D.). — Ist gegen konz. Salzsäure ziemlich beständig (Z., KR.). Bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht das Amid (Z., KR.). Wird beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien zu Isochinaldinsäure verseift (KAUF., D.; vgl. Z., KR.). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther Methyl-[isochinolyl-(4)]-keton (KAUF., D., BURKHARDT, B. 46, 2935).

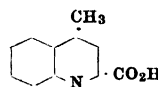
2. Carbonsäuren $C_{11}H_9O_2N$.

1. **2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3), Chinaldin-carbonsäure-(3)** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 83). B. (Man versetzt 2-Amino-benzaldehyd mit Acetessigester A. 282, 117 Anm.); vgl. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, B. 52, 490). Das Nitril entsteht beim Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit Diacetonitril im Rohr auf 120°; man verseift das Nitril durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° (v. MEYER, J. pr. [2] 90, 27). Chinaldin-carbonsäure-(3) entsteht aus der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3538) beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 215° (N., S.). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 238° (v. M.), 251° (Zers.) (N., S.).

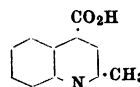


Nitril, 3-Cyan-chinaldin $C_{11}H_8N_2 = NC_6H_5(CH_3) \cdot CN$ (S. 83). Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 131° (v. MEYER, J. pr. [2] 90, 27). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° zu Chinaldin-carbonsäure-(3) verseift.

2. **4-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2), 4-Methyl-chinaldin-säure, Lepidin-carbonsäure-(2)** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 85). B. Bei der Oxydation von 4-Methyl-2-styryl-chinolin mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (SPALLINO, CUCCHIARONI, G. 42 I, 523). — F: 183°.

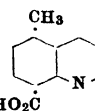


3. **2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Methyl-cinchonin-säure, Chinaldin-carbonsäure-(4)** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 85). B. Das Amid entsteht beim Kochen von Isatin mit Aceton und verdünntem Ammoniak; man verseift es durch Erhitzen mit Schwefelsäure (BAYNER & Co., D. R. P. 290703; C. 1916 I, 645; Frdl. 12, 724).

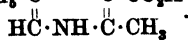


Amid $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_6H_5(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (S. 86). B. s. o. bei der Säure. — F: 239° (B. & Co.).

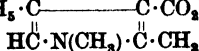
4. **5-Methyl-chinolin-carbonsäure-(8)** $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei 10-stündigem Erhitzen von 2-Amino-4-methyl-benzonitril mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Arsensäure auf 140—145° (v. JAKUBOWSKI, B. 43, 3028). — Nadeln (aus Wasser). F: 173—174°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Sehr leicht löslich in Mineralsäuren, Alkalien und Alkalicarbonat-Lösungen. — Das Calciumsalz gibt bei der trocknen Destillation 5-Methyl-chinolin und eine bei 200—202° schmelzende Verbindung. — $NH_4C_{11}H_9O_2N + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich an der Luft. — $Cu(C_{11}H_9O_2N)_2$. Blaßblaue Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. — $Ca(C_{11}H_9O_2N)_2 + 8H_2O$ (?). Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln + aq. Leicht löslich in Wasser. Verliert an der Luft Salzsäure. — $2C_{11}H_9O_2N + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Stäbchen. Schwer löslich in Wasser. — $C_{11}H_9O_2N + HNO_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser und in verd. Säuren. — $2C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_9O_2N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205—207°.

3. Carbonsäuren $C_{12}H_{11}O_2N$.

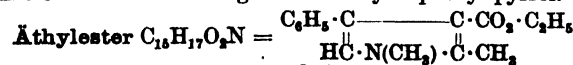
1. **2-Methyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)** $C_{12}H_{11}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$



1.2-Dimethyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{13}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2H$



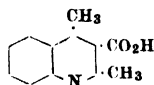
B. Beim Kochen des Äthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (ALMSTRÖM, A. 411, 368). — Nadeln (aus Benzol). F: 174—175° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Ligroin und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig 1.2-Dimethyl-4-phenyl-pyrrol.



Äthylester $C_{12}H_{11}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$
 $HC \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot CH_3$. B. Aus bromwasserstoffsäurem ω -Methylamino-acetophenon und Acetessigester durch Kochen mit Natriumacetat in Eisessig oder durch Erhitzen mit Natriumcarbonat ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (ALMSTRÖM, A. 411, 367). — Säulen (aus Alkohol). F: 53—54°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin.

2. **2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)** $C_{15}H_{11}O_2N =$
 $HC \xrightarrow{\quad} C \cdot CO_2H$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{C} \cdot NH \cdot \overset{\text{||}}{C} \cdot CH_3$
1-Ureido-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{17}O_3N_3 =$
 $HC \xrightarrow{\quad} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\text{||}}{C} \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot \overset{\text{||}}{C} \cdot CH_3$. Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kali-
 lauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl.* [4] 19, 177; K., GOUNDER, *Bl.* [4] 19, 237.

3. **2,4-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(3)** $C_{15}H_{11}O_2N$,
 s. nebenstehende Formel. *B.* Neben dem Amid beim Erhitzen von 2,4-Di-
 methyl-3-cyan-chinolin mit konz. Salzsäure auf 180° (v. MEYER, *J. pr.* [2]
 90, 25). — Nadeln (aus Wasser). F: 231° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.



Amid $C_{15}H_{15}ON_2 = NC_6H_4(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Wasser).
 F: 198° (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 25). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer
 in Ligroin.

Nitril, 2,4-Dimethyl-3-cyan-chinolin $C_{15}H_{10}N_2 = NC_6H_4(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Beim Er-
 hitzen von 2-Amino-acetophenon mit Diacetonitril in Eisessig im Rohr auf 150° (v. MEYER,
J. pr. [2] 90, 24). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°. — Wird durch konz. Salzsäure
 bei 180° zur Säure und zum Amid verseift. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 203°.

4. **β -[2-Methyl-indoleninyliden-(3)]-buttersäure** $C_{13}H_{13}O_2N =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \diagdown \\ \text{N} = C \cdot CH_3 \end{array}$

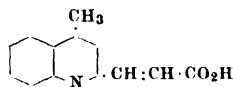
Äthylester $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown \\ \text{N} = C \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 2-Methyl-indol und

Acetessigester in Alkohol auf Zusatz von konz. Salzsäure (SCHOLTZ, *B.* 46, 1087). —
 Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

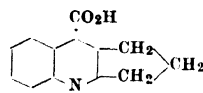
8. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-15} O_2 N$.

1. Carbonsäuren $C_{13}H_{11}O_2N$.

1. **β -[4-Methyl-chinolin-(2)]-acrylsäure, Lepidin-
 [β-acrylsäure]-(2)** $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 97).
 Krystalle (aus verd. Alkohol). Beginnt bei 190° sich zu zersetzen
 und schmilzt bei ca. 210° zu einem braunen Öl (SPALLINO, CUCCHIARONI,
G. 42 I, 521).

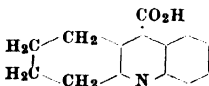


2. **2,3-Trimethylen-chinolin-carbonsäure-(4), 2,3-Tri-
 methylen-cinchoninsäure** $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.
B. Bei längerem Erhitzen von Isatin mit Cyclopentanone in alkoholisch-
 alkalischer Lösung (BORSCHÉ, *A.* 377, 120). — Nadeln (aus Alkohol oder
 Essigsäure). F: 277—278° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure. — Liefert bei
 der trocknen Destillation 2,3-Trimethylen-chinolin.



2. 1,2,3,4-Tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9)

$C_{14}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 99). *B.* Zur Bildung aus
 Cyclohexanon und Isatin vgl. a. BORSCHÉ, *A.* 377, 106. Das Amid ent-
 steht beim Erhitzen von Cyclohexanon mit Isatin in 20%igem wäßrigem
 Ammoniak unter Druck auf 130—150°; man verseift es mit konz. Schwefelsäure (BAYER & Co.,
D. R. P. 290703; *C.* 1916 I, 645; *Frdl.* 12, 724). — Blättchen mit 2H₂O. Wird bei 110—120°
 wasserfrei (Bo.). Löslich in Essigsäure (Bo.). — $3C_{14}H_{13}O_2N + 3HCl + 2AuCl_3 + 10H_2O$.
 Hellgelbe Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 237° (Zers.) (Bo.). — $2C_{14}H_{13}O_2N + 2HCl +$
 $PtCl_4 + 6H_2O$. Braune Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 222—223° (Bo.). — Pikrat.
 Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 199,5° (Bo.).



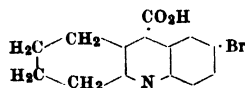
Methylester $C_{15}H_{15}O_2N = NC_{13}H_{13} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) durch Erwärmen mit Methyljodid in Methanol (BORSCHÉ, A. 377, 108). — F: ca. 70°. Kp_{760} : ca. 200°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln sowie verd. Mineralsäuren. — $2C_{15}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 204—208°. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176—178°.

Äthylester $C_{16}H_{17}O_2N = NC_{13}H_{13} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) durch Einw. von Äthyljodid (B., A. 377, 108). — Nadeln. F: 55°. — $2C_{16}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Blätter (aus verd. Salzsäure). F: 193—194°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167°.

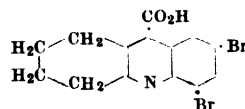
Amid $C_{15}H_{14}ON_2 = NC_{13}H_{13} \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. S. 513 bei der Säure. — Blättchen (aus Eisessig). F: 265° (BAYER & Co., D. R. P. 290703; C. 1916 I, 645; *Frdl.* 12, 724).

1.2.3.4 - Tetrahydro - acridin - [carbonsäure - (9) - äthylester] - hydroxyäthylat $C_{18}H_{23}O_3N = (HO)(C_2H_5)NC_{13}H_{13} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{18}H_{23}O_3N \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9)-äthylester mit Äthyljodid im Rohr auf 140° (BORSCHÉ, A. 377, 109). Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 168°.

7 - Brom - 1.2.3.4 - tetrahydro - acridin - carbonsäure - (9) $C_{14}H_{13}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Cyclohexanon auf 5-Brom-isatin in wäbrig-alkoholischer Kalilauge bei Wasserbad-Temperatur (B., A. 377, 115). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 274—276° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 7-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-acridin.



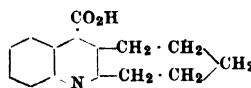
5.7 - Dibrom - 1.2.3.4 - tetrahydro - acridin - carbonsäure-(9) $C_{14}H_{11}O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatin und Cyclohexanon in wäbrig-alkoholischer Kalilauge bei Wasserbad-Temperatur (B., A. 377, 116). — Nadeln. F: 242°. Löslich in Alkohol und Essigsäure. — Läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen über den Schmelzpunkt in 5.7-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-acridin überführen.



3. Carbonsäuren $C_{15}H_{15}O_2N$.

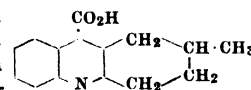
1. 2.3 - Pentamethylen - chinolin - carbonsäure - (4),

2.3-Pentamethylen-cinchoninsäure $C_{15}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cycloheptanon und Isatin in wäbrig-alkoholischer Kalilauge in der Wärme (BORSCHÉ, A. 377, 122). — Nadeln (aus Eisessig). F: 291—292°. — Liefert beim Erhitzen 2.3-Pentamethylen-chinolin.



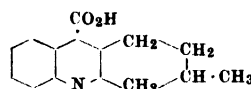
2. 2 - Methyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - acridin - carbon-

säure-(9) $C_{15}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Isatin in wäbrig-alkoholischer Kalilauge in der Wärme (BORSCHÉ, A. 377, 119). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 280—281° in Kohlendioxyd und 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin.



3. 3 - Methyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - acridin - carbon-

säure-(9) $C_{15}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Isatin in wäbrig-alkoholischer Kalilauge in der Wärme (BORSCHÉ, A. 377, 117). — Gelbliche Nadeln mit 1 H₂O (aus Eisessig). Wird bei 120—130° wasserfrei. F: 291—293° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin vom Schmelzpunkt 81—82°.

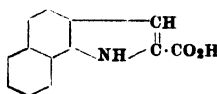


9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_2N$.

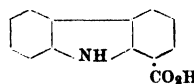
1. Carbonsäuren $C_{13}H_9O_2N$.

1. 6.7 - Benzo - indol - carbonsäure - (2) („ α -Naphth-indolcarbonsäure“)

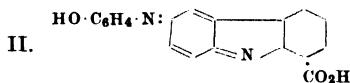
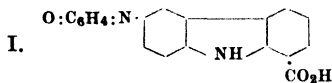
$C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 99). *B.* Beim Behandeln von [1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure mit Ferrosulfat und Ammoniak oder mit Natriumamalgam und Wasser (F. MAYER, OPPENHEIMER, B. 51, 1240, 1243). — Krystalle (aus Chloroform). F: 213°. — Geht bei der Destillation in 6.7-Benzo-indol über.



2. Carbazol-carbonsäure - (1) $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 99). *B.* Zur Bildung aus Carbazol-kalium und Kohlendioxyd vgl. a. CASSELLA & Co., D. R. P. 241899; *C.* 1912 I, 299; *Frdl.* 10, 260; Höchster Farb., D. R. P. 263150; *C.* 1913 II, 730; *Frdl.* 11, 169. Beim Erhitzen von Carbazol-magnesiumjodid (S. 163) im Kohlendioxyd-Strom auf 265—270° (ODDO, *G.* 41 I, 262). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). *F.*: 272° (H. F.), 275—276° (O.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig; unlöslich in Alkalidicarbonat-Lösung (H. F.). Beständig gegen siedende Soda-Lösung (C. & Co.).



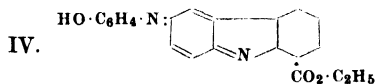
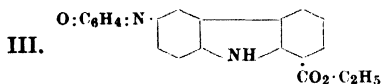
Indophenol $C_{15}H_{13}O_3N$, Formel I oder II. *B.* Aus Carbazol-carbonsäure - (1) und 4-Nitroso-phenol in konz. Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 241899; *C.* 1912 I, 299; *Frdl.* 10, 261). — Blauschwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol und in Soda-Lösung mit rotvioletter Farbe; die Lösung in konz. Schwefel-



säure ist blaugrün und wird bei Wasserzusatz violett (C. & Co., D. R. P. 241899). — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelnatrium 6-[4-Oxy-anilino]-carbazol-carbonsäure-(1) (C. & Co., D. R. P. 241899). Liefert beim Erhitzen mit Natriumpolysulfid-Lösung einen Schwefelfarbstoff, der Baumwolle aus alkal. Küpe dunkelblau färbt (C. & Co., D. R. P. 238857; *C.* 1911 II, 1289; *Frdl.* 10, 306).

Carbazol-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{15}H_{13}O_2N = HNC_{12}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Carbazol-carbonsäure-(1) (CASSELLA & Co., D. R. P. 241899; *C.* 1912 I, 299; *Frdl.* 10, 261). — Prismen (aus Äther). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

Indophenol $C_{21}H_{16}O_3N$, Formel III oder IV. *B.* Aus Carbazol-carbonsäure-(1)-äthylester und 4-Nitroso-phenol in konz. Schwefelsäure (C. & Co., D. R. P. 241899; *C.* 1912 I, 299; *Frdl.* 10, 261). — Blaues Pulver. Unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit

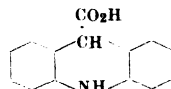


blaugrüner, in verd. Alkalilauge mit blauer Farbe (C. & Co., D. R. P. 241899). — Verwendung zur Herstellung eines Schwefelfarbstoffs: C. & Co., D. R. P. 238857; *C.* 1911 II, 1289; *Frdl.* 10, 306.

Carbazol-carbonsäure-(1)-chlorid $C_{13}H_9ONCl = HNC_{12}H_7 \cdot COCl$. *B.* Aus Carbazol-carbonsäure-(1) und Phosphorpentachlorid (Höchster Farb., D. R. P. 263150; *C.* 1913 II, 730; *Frdl.* 11, 170). — *F.*: 175°.

2. Carbonsäuren $C_{14}H_{11}O_2N$.

1. 9.10-Dihydro-acridin-carbonsäure - (9) $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

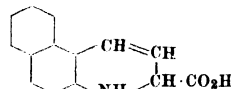


10-Methyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure - (9) - nitril,

10-Methyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} CH(CN) \\ N(CH_3) \end{matrix} C_6H_4$ (S. 100). Gibt beim Erwärmen mit Eisessig bei Luftzutritt 10-Methyl-9-cyan-acridiniumacetat (KEHRMANN, SANDOZ, *B.* 51, 389).

2. 1.2-Dihydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(2),

1.2-Dihydro-5.6-benzo-chinaldinsäure $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



1.2-Dihydro-5.6-benzo-chinolin-dicarbonsäure - (1.2) - dinitril, 1.2-Dicyan-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinolin $C_{15}H_9N_3 = C_{10}H_6 \begin{matrix} CH=CH \\ N(CN) \cdot CH \cdot CN \end{matrix}$. Diese Konstitution erteilen MUMM, HERRENDÖRFER, *B.* 47, 760, 763, dem „β-Naphthochinolinindicyanid“ (S. 172).

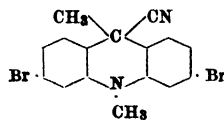
3. 9-Methyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure - (9) $C_{15}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9) $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} C(CH_3)(CO_2H) \\ N(CH_3) \end{matrix} C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen des Nitrils (S. 516) mit alkoh. Kalilauge im

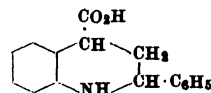
Rohr auf 160—170° (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* 44, 2054, 2057). — Krystalle (aus Benzol oder verd. Alkohol). Schwärzt sich bei 130°. F: 160° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol; löslich in heißem Wasser mit blauer Fluoreszenz. — Spaltet sich beim Umkrystallisieren, beim Erhitzen für sich oder mit Wasser in Kohlendioxyd und 9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin.

9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, 9.10-Dimethyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} C(CH_3)(CN) \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \end{matrix} C_6H_4$. *B.* Bei Zusatz von Kaliumcyanid-Lösung zu einer mit Äther überschichteten wäßrigen Lösung von 9-Methyl-acridin-chlormethylat (K., A., *B.* 44, 2055). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. Löslich in Äther. Unlöslich in verd. Salzsäure. — Läßt sich aus konz. Salzsäure unverändert umkrystallisieren. Wird bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt nicht verändert. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 160—170° 9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9) und 9.10-Dimethyl-9.10-dihydro-acridin. — Pikrat $C_{16}H_{14}N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Dunkelbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 138—139°. Wird durch Wasser oder verd. Alkohol sofort hydrolysiert.

3.6-Dibrom-9.10-dimethyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, 3.6-Dibrom-9.10-dimethyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin $C_{16}H_{12}N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 9.10-Dimethyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin und Brom in Chloroform (KAUFMANN, WIDMER, *B.* 44, 2060, 2065). — Stark lichtbrechende Krystalle (aus Benzol). Schwärzt sich bei 220°. F: 228°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

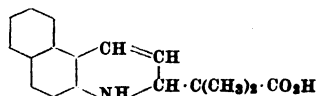


4. 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-cinchoninsäure, Py-Tetrahydro-atophan $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck bei Gegenwart von kolloidalem Platin in essigsaurer Lösung bei 59° (SKITA, BRUNNER, *B.* 49, 1601). — F: 218°. Leicht löslich in Alkohol sowie in Säuren und Alkalien. — Hydrochlorid. F: 235°. Leicht löslich in sehr verd. Salzsäure.



5. α-[1.2-Dihydro-5.6-benzo-chinoly-(2)]-isobuttersäure $C_{17}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

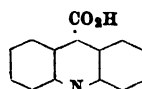
α-[1-Isobutyryl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoly-(2)]-isobuttersäure $C_{21}H_{23}O_4N = C_{10}H_7 \begin{matrix} CH=CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N[CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus Dimethylketen-β-Naphthochinolin (S. 423) beim Erwärmen mit verd. Salzsäure (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, A. 374, 22). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 171°. — Zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure quantitativ in 5.6-Benzo-chinolin und Isobuttersäure.



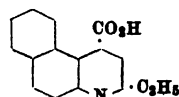
10. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_2N$.

1. Acridin-carbonsäure-(9) $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Acridin-[carbonsäure-(9)-nitril]-hydroxymethylat, 10-Methyl-9-cyan-acridiniumhydroxyd $C_{15}H_{11}ON_2 = (HO)(CH_2)NC_{13}H_8 \cdot CN$. *B.* Das essigsaure Salz entsteht beim Erwärmen von 10-Methyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin mit Eisessig bei Luftzutritt (KEHRMANN, SANDOZ, *B.* 51, 389). Das Perchlorat erhält man beim Zusatz von Perchlorsäure zur verd. Lösung des essigsauren Salzes (K., S.). — Perchlorat $C_{15}H_{11}N_2 \cdot ClO_4$. Gelbbraune Blätter (aus angesäuertem Wasser oder Alkohol). Explosiv. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange gelb und fluoresciert grünlich; die Farbe der Lösung wird auf Eiszusatz nicht verändert.

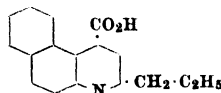


2. 2-Äthyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Äthyl-5.6-benzo-cinchoninsäure $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 102). F: 278—281° (HARRIES, OPPENHEIM, *C.* 1916 II, 991).

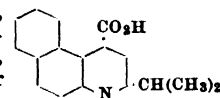


3. Carbonsäuren $C_{17}H_{15}O_2N$.

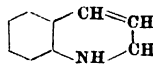
1. **2-Propyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4)**, **2-Propyl-5.6-benzo-cinchoninsäure** $C_{17}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Butyraldehyd mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin (HARRIES, OPPENHEIM, C. 1916 II, 991). — Nadeln (aus Alkohol). F: 248°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, Äther, kaltem Alkohol und Petroläther, leicht in heißem Alkohol.



2. **2-Isopropyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4)**, **2-Isopropyl-5.6-benzo-cinchoninsäure** $C_{17}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 102). Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 260° (HARRIES, OPPENHEIM, C. 1916 II, 991). Unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Eisessig, schwer in Benzol.

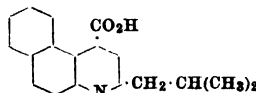
4. Carbonsäuren $C_{18}H_{17}O_2N$.

1. **α -Phenyl- α -[1.2-dihydro-chinoly-(2)]-propionsäure** $C_{18}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



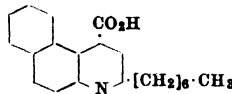
α -Phenyl- α -[1-(α -phenyl-propionyl)-1.2-dihydro-chinoly-(2)]-propionsäure $C_{27}H_{25}O_3N = C_6H_5 \cdot \left[\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{N}[\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right]$. B. Aus Methylphenylketen-Chinolin (S. 430) beim Erwärmen mit verd. Salzsäure (STAUDINGER, RUŽIČKA, A. 380, 287, 300). — F: 94—96°.

2. **2-Isobutyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4)**, **2-Isobutyl-5.6-benzo-cinchoninsäure** $C_{18}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 102). F: 250° (HARRIES, OPPENHEIM, C. 1916 II, 991).

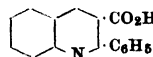


5. 2-n-Heptyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4),

2-n-Heptyl-5.6-benzo-cinchoninsäure $C_{21}H_{23}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 103). Gelbe Platten. F: 240—243° (HARRIES, OPPENHEIM, C. 1916 II, 991). Unlöslich in Äther, Benzol und Aceton, löslich in heißem Alkohol.

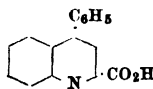
11. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_2N$.1. Carbonsäuren $C_{16}H_{11}O_2N$.

1. **2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)** $C_{16}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit Salzsäure auf 180° (v. MEYER, J. pr. [2] 90, 28). — Nadeln (aus Alkohol). F: 230° (Zers.).



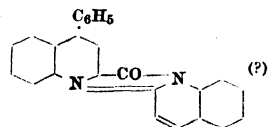
Nitril, **2-Phenyl-3-cyan-chinolin** $C_{16}H_{10}N_2 = \text{NC}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$. B. Beim Erhitzen von β -Imino- β -phenyl-propionsäurenitril mit 2-Amino-benzaldehyd in absol. Alkohol auf 180° (v. M., J. pr. [2] 90, 28). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194°.

2. **4-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(2)**, **4-Phenyl-chinaldinsäure** $C_{16}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

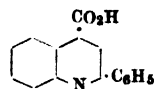


Chlorid $C_{16}H_{10}\text{ONCl} = \text{NC}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COCl}$. B. Beim Erwärmen von 4-Phenyl-chinaldinsäure mit Thionylchlorid (BESTHORN, B. 46, 2766). — Krystalle (aus Ligroin). F: 116° (Rotfärbung). Leicht löslich in organischen Solvenzien. — Wird von Wasser leicht zersetzt. Gibt bei Einw. von Chinolin in Benzol den Farbstoff $C_{25}H_{16}\text{ON}_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{25}H_{16}\text{ON}_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WIELAND, HETTICHE, HOSHINO, B. 61 [1928], 2371. — B. Aus 4-Phenyl-chinaldinsäure-chlorid und Chinolin in Benzol bei Zimmertemperatur (BESTHORN, B. 46, 2766). — Braunrote Prismen (aus Benzol). Schmilzt unscharf oberhalb 240°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol und Äther; die Lösungen sind rot und fluorescieren (B.). — Gibt bei 10—12-stdg. Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70—75° 4-Phenyl-chinaldinsäure und Carboätyril (B.).



3. 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-cinchoninsäure, Atophan (Cinchophen, Artamin) $C_{18}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 103). B. Zur Bildung aus Brenztraubensäure, Benzaldehyd und Anilin vgl. BOEHM, BOURNOT, B. 48, 1571. Zur Bildung aus Isatinsäure und Acetophenon vgl. KALLE & Co., D. R. P. 287304; C. 1915 II, 933; *Frddl.* 12, 719. Beim Erhitzen von 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-amid mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure auf 130° (BAYER & Co., D. R. P. 290703; C. 1916 I, 645; *Frddl.* 12, 724). — Nadeln (aus Methanol). F: 209° (K. & Co., D. R. P. 287304), $212\text{--}213^\circ$ (BOE., BOU.). Löslich in der Siedehitze in 20 Tln. absol. Alkohol, 25 Tln. Methanol, 35 Tln. Aceton und 250 Tln. Benzol (BOE., BOU.). — Gibt beim Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung 6-Phenyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4), 2-Phenyl-benzoxazol, Kohlendioxyd, Oxalsäure und etwas Benzoesäure (BOE., BOU.). Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin in essigsaurer Lösung bildet sich unter 1 Atm. Überdruck bei 59° Py-Tetrahydro-atophan (S. 516), unter 3 Atm. Überdruck bei 52° Dekahydro-atophan (S. 509) (SKITA, BRUNNER, B. 49, 1601, 1602). Liefert beim Nitrieren 2-[4-Nitro-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 279195; C. 1914 II, 1175; *Frddl.* 12, 713). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure von 7% SO_3 -Gehalt auf $175\text{--}190^\circ$ oder bei längerer Einw. von Schwefeltrioxyd-Dampf bei $40\text{--}50^\circ$ entsteht 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-sulfonsäure-(x) (Ch. F. SCH., D. R. P. 270994; C. 1914 I, 1131; *Frddl.* 11, 972). Mercurierung: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 289246; C. 1916 I, 194; *Frddl.* 12, 857; vgl. DOMINKIEWICZ, *Roczniki Chemji* 11 [1931], 664; C. 1931 II, 3485. Über eine Verbindung mit Tannin vgl. K. & Co., D. R. P. 287993; C. 1915 II, 1160; *Frddl.* 12, 721. — Atophan wird im menschlichen Organismus zu 8-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) oxydiert (DOHRN, *Bio. Z.* 43, 240; vgl. SKÓRCZEWSKI, SOHN, C. 1912 I, 1790; 1913 I, 1297); über weitere Umwandlungsprodukte vgl. DOHRN. Zur physiologischen Wirkung von Atophan vgl.: STARKENSTEIN, *Ar. Pth.* 65, 180; FROMHERZ, *Bio. Z.* 35, 494; SKÓR., SOHN, C. 1912 II, 1381; SKÓR., C. 1912 II, 1679; 1913 II, 1067; FRANK, PRZEDBORSKI, *Ar. Pth.* 68, 353; SCHITTENHELM, ULLMANN, C. 1913 I, 1214; FASIANI, C. 1913 I, 1215; RETZLAFF, C. 1913 I, 1215; BIBERFELD, C. 1913 II, 705; ROSENBERG, C. 1913 II, 1692; STEINITZ, H. 90, 120; BASS, *Ar. Pth.* 76, 57; FRANK, PIETRULLA, *Ar. Pth.* 77, 361; GREINERT, *Ar. Pth.* 77, 458; GRIESBACH, SAMSON, *Bio. Z.* 94, 277; P. J. HANZLIK, Actions and uses of the salicylates and cinchophen in medicine [London-Baltimore 1927]. — Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in konz. Natronlauge (BOE., BOU.). — Strontiumsalz. Ist unter dem Namen „Iriphan“ als Heilmittel gegen Gicht im Handel (vgl. C. 1916 II, 417). — $UO_2(C_8H_7O_2N)_2$. Dunkelgelbes Pulver. Verkohlt oberhalb 300° ; löslich in heißem Glycerin, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln (A. MÜLLER, *Z. anorg. Ch.* 103, 67). — Über Eisensalze, die sich von der Base $[Fe_3(C_8H_7O_2N)_6(OH)_2] \cdot OH$ ableiten, vgl. WEINLAND, PASCHEN, *Z. anorg. Ch.* 93, 110. — $NaC_8H_7O_2N + C_6H_5H_10O_2N + H_2CO_3$. Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich unterhalb 160° unter Entwicklung von Kohlendioxyd; beim Kochen mit Wasser scheidet sich 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) ab (Ch. F. SCH., D. R. P. 285499; C. 1915 II, 448; *Frddl.* 12, 711). — Salz des Glycinäthylesters. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Toluol). F: 135° ; schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig (Ch. F. SCH., D. R. P. 249766; C. 1912 II, 654; *Frddl.* 11, 971). — Verbindung des Natriumsalzes mit Kaffein s. bei Kaffein, Syst. No. 4136.



2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{17}H_{13}O_2N = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (S. 104). B. Zur Bildung aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) und Methyljodid vgl. a. Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 275963; C. 1914 II, 182; *Frddl.* 11, 973. — F: 61° (Ch. F. SCH., D. R. P. 275963). — Schmeckt bitter (Ch. F. SCH., D. R. P. 244788; C. 1913 I, 1064; *Frddl.* 10, 1183). Wurde unter dem Namen „Novatophan K“ als Ersatzmittel für Novatophan (S. 521) vorgeschlagen (vgl. G. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 6. Aufl. [Berlin 1927], S. 835). — Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 426.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{18}H_{15}O_2N = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 104). F: 59° (vgl. C. 1912 II, 1986). — Schmeckt bitter (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 244788; C. 1912 I, 1064; *Frddl.* 10, 1183). — Über eine Verbindung mit Tannin vgl. KALLE & Co., D. R. P. 287993; C. 1915 II, 1160; *Frddl.* 12, 721. — Wirkung auf die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen: IMPENS, C. 1914 I, 564.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-isoamylester $C_{21}H_{21}O_2N = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_8H_{17}$. B. Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) beim Erwärmen mit Isoamylalkohol und konz. Schwefelsäure auf $130\text{--}140^\circ$ oder beim Erhitzen ihres Natriumsalzes mit Isoamylchlorid im Rohr auf $190\text{--}200^\circ$ (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 287959; C. 1915 II, 1124; *Frddl.* 12, 711). — Hellgelbes Öl. K_P : $235\text{--}240^\circ$. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-phenylester $C_{22}H_{19}O_2N = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) beim Erhitzen mit Phenol und Phosphor-oxychlorid auf 180° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 244788; C. 1912 I, 1064; *Frddl.* 10,

1183). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (Ch. F. SCH.). — Zur Wirkung auf die Harnsäure-Ausscheidung vgl. IMPENS, C. 1914 I, 564.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-β-naphthylester $C_{26}H_{17}O_2N = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. B. Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) beim Kochen mit β-Naphthol und Phosphoroxychlorid in Benzol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 244788; C. 1912 I, 1064; *Frdl.* 10, 1184). — Gelbliche Krystalle. F: 130°. Löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkalilauge.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-acetonylester $C_{19}H_{15}O_3N = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen des Natriumsalzes der 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Chloraceton in Toluol (BAYER & Co., D. R. P. 267209; C. 1913 II, 2015; *Frdl.* 11, 976). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°; löslich in Alkohol, Benzol, Toluol und Säuren, unlöslich in Wasser und Alkalilauge (B. & Co.). — Zur Wirkung auf die Harnsäure-Ausscheidung vgl. IMPENS, C. 1914 I, 564.

[2-Phenyl-chinolin-carboyl-(4)]-glykolsäure-äthylester¹⁾ $C_{26}H_{17}O_4N = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Chloressigsäureäthylester in Alkohol unter Druck auf ca. 120° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 267208; C. 1913 II, 2015; *Frdl.* 11, 973). — Krystalle. F: 60°. Kp_{15} : oberhalb 250°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Olivenöl.

[2-Phenyl-chinolin-carboyl-(4)]-glykolsäure-1-menthylester $C_{28}H_{31}O_4N = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Chloressigsäure-1-menthylester in Alkohol im Rohr auf 125–135° (Ch. F. SCH., D. R. P. 267208; C. 1913 II, 2015; *Frdl.* 11, 973). — Öl. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

[2-Phenyl-chinolin-carboyl-(4)]-salicylsäure $C_{23}H_{15}O_4N = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Thionylchlorid und Salicylsäure in Benzol in der Wärme (BAYER & Co., D. R. P. 261028; C. 1913 II, 191; *Frdl.* 11, 975). — Blättchen (aus Alkohol). F: 188°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (B. & Co.). Leicht löslich in Soda-Lösung (B. & Co.). — Wird bei längerem Erhitzen mit Alkalien in Salicylsäure und 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) gespalten (B. & Co.). — Zur Wirkung auf die Harnsäure-Ausscheidung vgl. IMPENS, C. 1914 I, 564.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-[β-salicyloxy-äthylester] oder **[2-Phenyl-chinolin-carboyl-(4)]-salicylsäure-[β-oxy-äthylester]** $C_{25}H_{19}O_5N = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ oder $NC_6H_5(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch aufeinanderfolgende Einw. von Thionylchlorid und Salicylsäure-[β-oxy-äthylester] in Benzol in der Wärme (B. & Co., D. R. P. 261028; C. 1913 II, 191; *Frdl.* 11, 975). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (B. & Co.). — Zur Wirkung auf die Harnsäure-Ausscheidung vgl. IMPENS, C. 1914 I, 564.

2.3.4.6-Tetraacetyl-1-[2-phenyl-chinolin-carboyl-(4)]-d-glucose $C_{30}H_{25}O_{11}N = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4O_6(CO \cdot CH_3)_4$ s. unter d-Glucose, Syst. No. 4753 E.

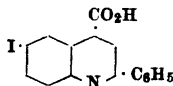
2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-chlorid $C_{16}H_{10}ONCl = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot COCl$. B. Das Hydrochlorid entsteht bei kurzem Erhitzen von 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Thionylchlorid; das freie Chlorid erhält man beim Erhitzen des Hydrochlorids im Vakuum auf 130° (ROJAHN, SCHULTEN, *Ar.* 1926, 349, 353; vgl. Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 252643; C. 1912 II, 1757; *Frdl.* 11, 971; ROSENEMUND, B. 54 [1921], 2894). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 81–82° (ROS.), 80–83° (ROJ., SCH.). Sehr zersetzlich (ROS.; ROJ., SCH.). — $C_{16}H_{10}ONCl + HCl$. F: ca. 153° (ZERS.) (ROJ., SCH.). Wird durch Wasser unter Bildung von 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) zersetzt (ROJ., SCH.; vgl. Ch. F. SCH.).

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-amid $C_{16}H_{12}ON_2 = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ (S. 104). B. Beim Erhitzen von Acetophenon mit Isatin in 20%igem wäbr. Ammoniak im Autoklaven auf 130° (BAYER & Co., D. R. P. 290703; C. 1916 I, 645; *Frdl.* 12, 724). Aus 2.3.4.6-Tetraacetyl-1-[2-phenyl-chinolin-carboyl-(4)]-d-glucose bei Einw. von methylalkoholischem Ammoniak (KARRER, B. 50, 836). Zur Bildung aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch aufeinanderfolgende Einw. von Thionylchlorid und Ammoniak vgl. a. Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 252643; C. 1912 II, 1757; *Frdl.* 11, 971. — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Toluol). F: 195° (Ch. F. SCH.), 196° (KAR.), 199° (B. & Co., D. R. P. 290703). Leicht löslich in Alkohol und in Säuren, unlöslich in Wasser und Alkalilauge (Ch. F. SCH.). — Gibt beim Erhitzen auf ca. 365° 2-Phenyl-4-cyan-chinolin (B. & Co., D. R. P. 288243; C. 1915 II, 1226; *Frdl.* 12, 724). Wird beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130° verseift (B. & Co., D. R. P. 290703). Über eine Verbindung mit Tannin vgl. KALLE & Co., D. R. P. 287993; C. 1915 II, 1160; *Frdl.* 12, 721.

¹⁾ Möglicherweise kommt der Verbindung eine betainartige Konstitution zu.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Phenyl-4-cyan-chinolin $C_{16}H_{10}N_2 = NC_6H_5(C_6H_4) \cdot CN$. *B.* Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-amid beim Erhitzen auf ca. 365° (BAYER & Co., D. R. P. 288243; *C.* 1915 II, 1226; *Frdl.* 12, 724). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 140° . *Kp.*: ca. 365° . Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in verd. Säuren. — Beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure entsteht 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-amid.

6-Jod-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Jod-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{16}H_{10}O_2NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit Benzaldehyd und 4-Jod-anilin in Eisessig auf dem Wasserbad (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 288303; *C.* 1915 II, 1268; *Frdl.* 12, 714). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: $249-250^\circ$. Leicht löslich in heißem Alkohol, Methanol und Eisessig, schwerer in heißem Chloroform, schwer in heißem Benzol. Leicht löslich in Natriumcarbonat-Lösung, Alkalilauge und Ammoniak.



2-[4-Jod-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Jod-phenyl]-cinchoninsäure $C_{16}H_{10}O_2NI = NC_6H_5(C_6H_4I) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anilin, 4-Jod-benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol oder aus 4-Jod-acetophenon und Isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge in der Wärme (Ch. F. SCH., D. R. P. 288303; *C.* 1915 II, 1268; *Frdl.* 12, 714, 715). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: $249-250^\circ$. Löslich in heißem Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Ammoniak, verd. Natronlauge und Natriumcarbonat-Lösung.

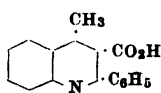
2-[2-Nitro-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2-Nitro-phenyl]-cinchoninsäure $C_{16}H_{10}O_4N_2 = NC_6H_5(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anilin, 2-Nitro-benzaldehyd und Brenztraubensäure in siedendem Alkohol (Ch. F. SCH., D. R. P. 279195; *C.* 1914 II, 1175; *Frdl.* 12, 712). — *F.*: $253-255^\circ$. — Liefert beim Erwärmen mit Ferrosulfat in wäßr. Ammoniak 2-[2-Amino-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4).

2-[3-Nitro-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3-Nitro-phenyl]-cinchoninsäure $C_{16}H_{10}O_4N_2 = NC_6H_5(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anilin, 3-Nitro-benzaldehyd und Brenztraubensäure in siedendem Alkohol (Ch. F. SCH., D. R. P. 279195; *C.* 1914 II, 1175; *Frdl.* 12, 712). — *F.*: 260° (unkorr.). — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelnatrium in wäßr. Lösung 2-[3-Amino-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4).

2-[4-Nitro-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Nitro-phenyl]-cinchoninsäure $C_{16}H_{10}O_4N_2 = NC_6H_5(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anilin, 4-Nitro-benzaldehyd und Brenztraubensäure in siedendem Alkohol (Ch. F. SCH., D. R. P. 279195; *C.* 1914 II, 1175; *Frdl.* 12, 713). Beim Nitrieren von 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Ch. F. SCH.). — *F.*: 255° bis 256° . — Liefert bei der Reduktion 2-[4-Amino-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4).

2. Carbonsäuren $C_{17}H_{13}O_2N$.

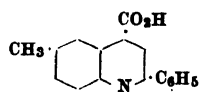
1. **4-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)** $C_{17}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben dem Amid beim Erhitzen von 4-Methyl-2-phenyl-3-cyan-chinolin mit konz. Salzsäure auf 200° (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 26). — Nadeln. *F.*: $284-285^\circ$ (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.



Amid $C_{17}H_{14}ON_2 = NC_6H_4(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln. *F.*: $189-190^\circ$ (v. M., *J. pr.* [2] 90, 26).

Nitril, 4-Methyl-2-phenyl-3-cyan-chinolin $C_{17}H_{13}N_2 = NC_6H_4(CH_3)(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von β -Imino- β -phenyl-propionsäurenitril mit 2-Amino-acetophenon in Eisessig auf 150° (v. M., *J. pr.* [2] 90, 25). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: $166-167^\circ$. Löst sich in Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° 4-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3) und ihr Amid.

2. **6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-2-phenyl-cinchoninsäure** $C_{17}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 107). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure (7% SO_3 -Gehalt) auf $180-190^\circ$ 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-sulfonsäure-(x) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 270994; *C.* 1914 I, 1131; *Frdl.* 11, 972). — Umwandlung im Organismus: DOHRN, *Bio. Z.* 43, 243. — Salz des Glycinäthylesters. Krystallpulver (aus absol. Alkohol). *F.*: 126° bis 127° (Ch. F. SCH., D. R. P. 249766; *C.* 1912 II, 654; *Frdl.* 11, 971).



Äthylester $C_{19}H_{17}O_2N = NC_6H_4(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Äthylchlorid oder Äthylbromid in verd. Natronlauge im Autoklaven auf ca. 120° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 275963; *C.* 1914 II, 182; *Frdl.* 11, 973). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: $74-76^\circ$ (Ch. F. SCH.), $75-76^\circ$ (MOSSLER,

C. 1913 I, 560). Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln (M.). — Findet unter dem Namen „Novatophan“ als Heilmittel gegen Gicht Verwendung (vgl. RABOW, *Ch. Z.* 87, 451, 488).

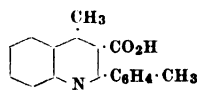
Isoamylester $C_{23}H_{33}O_2N = NC_6H_4(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$. B. Aus 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) und Isoamylalkohol beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in der Wärme (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 287 959; C. 1915 II, 1124; *Frdl.* 12, 711). — Goldgelbes Öl. *Kp.*: 263°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

Acetonylester $C_{20}H_{21}O_3N = NC_6H_4(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen des Natriumsalzes der 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Chloraceton in Toluol (BAYER & Co., D. R. P. 267 209; C. 1913 II, 2015; *Frdl.* 11, 976). — F: 197—198°.

Amid $C_{17}H_{19}ON_2 = NC_6H_4(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch Kochen mit Thionylchlorid und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 252 643; C. 1913 II, 1757; *Frdl.* 11, 971). — Nadeln (aus Aceton). F: 257°.

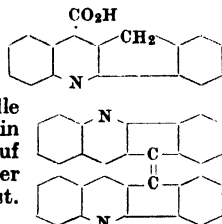
3. 4-Methyl-2-p-tolyl-chinolin-carbonsäure-(3) $C_{18}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 4-Methyl-2-p-tolyl-3-cyan-chinolin $C_{18}H_{14}N_2 = NC_6H_4(CH_3)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. B. In geringer Menge beim Erhitzen von β -Imino- β -p-tolyl-propionsäurenitril mit 2-Amino-acetophenon in Eisessig auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 26). — Gelbliche Nadeln. F: 144°.

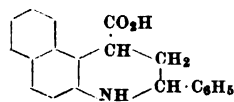


12. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_2N$.

1. [Indeno-1'2':2.3-chinolin]-carbonsäure-(4), 2.3(CH₂)-Benzylen-cinchoninsäure $C_{17}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Indanon-(1) mit Isatin in Natronlauge (NOELTING, HERZBAUM, *B.* 44, 2588). — Blaßgelbe Krystalle (aus Anisol). Schmilzt oberhalb 330° unter Zersetzung. Schwer löslich in Toluol und Eisessig, leichter in Nitrobenzol. — Liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt [Indeno-1'2':2.3-chinolin]. Bei der Destillation über Bleioxyd bildet sich die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3501).



2. 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-cinchoninsäure („Tetrahydrophenyl-naphthochinolin-carbonsäure“) $C_{20}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 110). B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Brenztraubensäure und Benzaldehyd auf β -Naphthylamin in heißem Alkohol (CIUSA, *R. A. L.* [5] 23 II, 264, 265; *G.* 46 I, 140, 142; C., BUOGO, *R. A. L.* [5] 23 II, 266, 268; vgl. C., LUZZATTO, *R. A. L.* [5] 22 I, 306; *G.* 44 I, 87; C., ZERRINI, *G.* 50 II [1920], 319). — Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 226° (C., L.; C., *G.* 52 II [1922], 44; vgl. a. C., BARATTINI, *G.* 56 [1926], 132). Löslich in warmem Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Ligroin (C., L.). Löslich in Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösung und Ammoniak (C., L.; C., *G.* 46 I, 142; C., BUO.). Unlöslich in verd. Säuren (C., L.). — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin (C., L.; C., *R. A. L.* [5] 23 II, 265; *G.* 46 I, 142; C., BUO.). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung 2-Phenyl-5.6-benzo-cinchoninsäure (C., *R. A. L.* [5] 23 II, 264; *G.* 46 I, 141; C., BUO.; vgl. a. C., BA.). — Steigert die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen (C., L.).



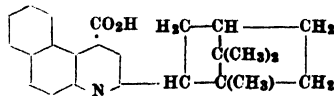
Methylester $C_{21}H_{19}O_2N = HNC_{12}H_{10}(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-cinchoninsäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (CIUSA, *R. A. L.* [5] 23 II, 264; *G.* 46 I, 140; C., BUOGO, *R. A. L.* [5] 23 II, 266; vgl. C., *G.* 52 II [1922], 44). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (C., *G.* 46 I, 140; C., BUO.).

¹⁾ Möglicherweise kommt der Verbindung eine betainartige Konstitution zu.

1-Benzoyl-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 1-Benzoyl-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-cinchoninsäure $C_{27}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_{13}H_{10}(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des Methylesters (s. u.) mit 70%iger alkoholischer Kalilauge (CIUSA, *R. A. L.* [5] 23 II, 265; *G.* 46 I, 143; C., BUOGO, *R. A. L.* [5] 23 II, 269). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 221°. Schwer löslich in organischen Solvenzien. Löslich in Soda-Lösung und Ammoniak.

Methylester $C_{28}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_{13}H_{10}(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4)-methylester mit Benzoylchlorid in Pyridin (CIUSA, *R. A. L.* [5] 23 II, 265; *G.* 46 I, 143; C., BUOGO, *R. A. L.* [5] 23 II, 268). — Schuppen (aus Alkohol). *F.*: 211°. Schwer löslich in Alkohol.

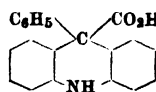
3. 2-Bornyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Bornyl-5.6-benzo-cinchoninsäure $C_{24}H_{25}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Hydriphenylcarbonsäurealdehyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 90) mit β -Naphthylamin und Brenztraubensäure in Alkohol (HOUBEN, DOESCHER, *B.* 43, 3438). — *F.*: 294°.



13. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-25} O_2 N$.

1. 9-Phenyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9) $C_{20}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, **10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin** $C_{21}H_{15}N_2 = C_6H_4 \cdot \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5)(CN) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \rangle \cdot C_6H_4$ (*S. III*). Reagiert mit Brom in Chloroform unter Bildung von 10-Methyl-3.6-dibrom-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin (KAUFMANN, WIDMER, *B.* 44, 2060, 2063). Wird von Jod in Chloroform nicht angegriffen (K., W.). Bleibt bei tagelangem Erhitzen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge, selbst mit wäßriger Kalilauge unter Druck bei 140°, unverändert; beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 130—140° entsteht 10-Methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (K., ALBERTINI, *B.* 44, 2057).

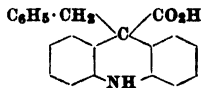


10-Methyl-3.6-dibrom-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, **10-Methyl-3.6-dibrom-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin** $C_{21}H_{11}N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 10-Methyl-9-phenyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin beim Erwärmen mit Brom in Chloroform (KAUFMANN, WIDMER, *B.* 44, 2060, 2063). Bei kurzem Kochen von 3.6-Dibrom-9-phenyl-acridin-brommethylester mit Kaliumcyanid in wäßr. Lösung (K., W.). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). *F.*: 208—209° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser.



2. 9-Benzyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9) $C_{21}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

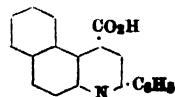
10-Methyl-9-benzyl-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, **10-Methyl-9-benzyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin** $C_{22}H_{17}N_2 = CH_3 \cdot N \cdot \langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5) \\ C(C_6H_5) \end{smallmatrix} \rangle \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus dem methylschwefelsauren Salz des 10-Methyl-9-benzyl-acridiniumhydroxyds durch Einw. von Kaliumcyanid (KAUFMANN, ALBERTINI, *B.* 44, 2056). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 125° (unkorr.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Wird bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt nicht verändert.



14. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-27} O_2 N$.

1. Carbonsäuren $C_{20}H_{13}O_2N$.

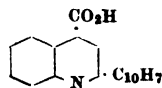
1. 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-5.6-benzo-cinchoninsäure („ α -Phenyl- β -naphtho-cinchoninsäure“) $C_{20}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. III*). *B.* Bei der Oxydation von 2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-cinchoninsäure mit Permanganat in alkal. Lösung (CIUSA, *R. A. L.* [5] 23 II, 264;



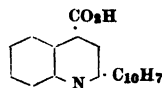
G. 46 I, 141; C., BUOGO, R. A. L. [5] 23 II, 267). — F: 294° (C., G. 46 I, 141; C., B.). — Bewirkt Steigerung der Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen (C., LUZZATTO, R. A. L. [5] 22 I, 307; G. 44 I, 70).

Methylester $C_{21}H_{15}O_2N = NC_{15}H_7(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (S. 113). Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (CIUSA, BUOGO, R. A. L. [5] 23 II, 268; C., G. 46 I, 142).

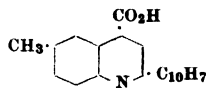
2. 2- α -Naphthyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2- α -Naphthyl-cinchoninsäure $C_{20}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Anilin mit α -Naphthaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 284232; C. 1915 II, 54; Frdl. 12, 719). Beim Erwärmen von Methyl- α -naphthyl-keton mit Isatin in wässriger oder wässrig-alkoholischer Kalilauge (Ch. F. SCH.). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Benzol und Essigester.



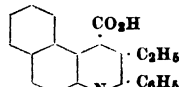
3. 2- β -Naphthyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2- β -Naphthyl-cinchoninsäure $C_{20}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Methyl- β -naphthyl-keton mit Isatin in wässriger oder wässrig-alkoholischer Kalilauge (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 284232; C. 1915 II, 54; Frdl. 12, 718). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 234°. Unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Essigester und verd. Alkalien.



2. 6-Methyl-2- β -naphthyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-2- β -naphthyl-cinchoninsäure $C_{21}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von p-Toluidin mit β -Naphthaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 284232; C. 1915 II, 54; Frdl. 12, 719). Beim Erwärmen von Methyl- β -naphthyl-keton mit 5-Methyl-isatin in wässriger oder wässrig-alkoholischer Kalilauge (Ch. F. SCH.). — Krystalle. F: 249°. Unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Essigester.

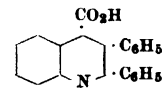


3. 3-Äthyl-2-phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Äthyl-2-phenyl-5.6-benzo-cinchoninsäure („ β -Äthyl- α -phenyl- β -naphthocinchoninsäure“) $C_{22}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Butyrylameisensäure mit Benzaldehyd und β -Naphthylamin in absol. Alkohol (BLAISE, Bl. [4] 19, 17). — Gelbe Nadeln (aus verd. Ameisensäure). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.



15. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-29} O_2 N$.

1. 2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 2.3-Diphenyl-cinchoninsäure $C_{25}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel (S. 114). Zur Harnsäure ausschwemmenden Wirkung vgl. s. IMPENS, C. 1914 I, 563.



2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-acetonylester $C_{28}H_{21}O_2N = NC_{15}H_7(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen des Natriumsalzes der 2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Chloraceton in Toluol (BAYER & Co., D. R. P. 267209; C. 1913 II, 2015; Frdl. 11, 976). — Geschmackloses Pulver. F: 170°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Toluol und Säuren.

2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-[6-methyl-2-carboxy-phenylester] $C_{30}H_{21}O_4N = NC_{15}H_7(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$. B. Aus 2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4) durch Erwärmen mit Phosgen in Benzol und Kochen des Reaktionsprodukts mit o-Kresotinsäure (Ergw. Bd. X, S. 96) in Benzol (B. & Co., D. R. P. 261028; C. 1913 II, 191; Frdl. 11, 975). — Nadeln (aus Alkohol). F: 250°.

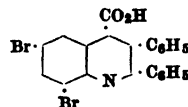
2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-amid $C_{25}H_{19}ON_2 = NC_{15}H_7(C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus Isatin und Desoxybenzoin beim Erhitzen mit wässr. Ammoniak (B. & Co., D. R. P. 288243; C. 1915 II, 1226; Frdl. 12, 724). — F: 278°. Schwer löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2.3-Diphenyl-4-cyan-chinolin.

2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-nitril, 2.3-Diphenyl-4-cyan-chinolin $C_{25}H_{17}N_2 = NC_{15}H_7(C_6H_5)_2 \cdot CN$. B. Beim Erhitzen von 2.3-Diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-

¹⁾ Möglicherweise kommt der Verbindung eine betainartige Konstitution zu.

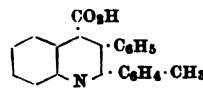
amid über den Schmelzpunkt (B. & Co., D. R. P. 288243; C. 1915 II, 1226; *Frdl.* 12, 724). — Gelbliche, stark lichtbrechende Nadeln (aus Alkohol). F: 155°.

6.8-Dibrom-2.3-diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6.8-Dibrom-2.3-diphenyl-cinchoninsäure $C_{23}H_{13}O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Desoxybenzoin mit 5.7-Dibrom-isatin in wäbrig-alkoholischer Kalilauge (B. & Co., D. R. P. 249765; C. 1912 II, 653; *Frdl.* 11, 969). — Nadeln. F: 250°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.



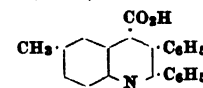
2. Carbonsäuren $C_{23}H_{17}O_2N$.

1. 3-Phenyl-2-p-tolyl-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Phenyl-2-p-tolyl-cinchoninsäure $C_{23}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Methyl-desoxybenzoin mit Isatin in wäbrig-alkoholischer Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 249765; C. 1912 II, 653; *Frdl.* 11, 969). Das Amid entsteht beim Erhitzen von 4-Methyl-desoxybenzoin mit Isatin und wäbrig-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 130°; man verseift es mit konz. Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 390703; C. 1916 I, 645; *Frdl.* 12, 724). — Nadeln. F: 304°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Benzol (B. & Co., D. R. P. 249765).



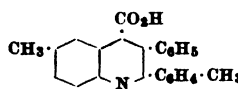
Amid $C_{23}H_{17}ON_2 = NC_6H_5(C_6H_5)(C_6H_4·CH_3)·CO·NH_2$. B. s. o. bei der Säure. — Blättchen. F: 299° (B. & Co., D. R. P. 290703; C. 1916 I, 645; *Frdl.* 12, 724).

2. 6-Methyl-2.3-diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-2.3-diphenyl-cinchoninsäure $C_{23}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Desoxybenzoin mit 5-Methyl-isatin in wäbrig-alkoholischer Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 249765; C. 1912 II, 653; *Frdl.* 11, 968). — Krystalle (aus Alkohol). F: 319°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Benzol.

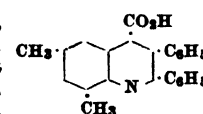


3. Carbonsäuren $C_{24}H_{19}O_2N$.

1. 6-Methyl-3-phenyl-2-p-tolyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-3-phenyl-2-p-tolyl-cinchoninsäure $C_{24}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Methyl-desoxybenzoin mit 5-Methyl-isatin in wäbrig-alkoholischer Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 249765; C. 1912 II, 653; *Frdl.* 11, 969). — Nadeln. F: 290°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Benzol.



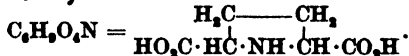
2. 6.8-Dimethyl-2.3-diphenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6.8-Dimethyl-2.3-diphenyl-cinchoninsäure $C_{24}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Desoxybenzoin mit 5.7-Dimethyl-isatin in wäbrig-alkoholischer Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 249765; C. 1912 II, 653; *Frdl.* 11, 969). — Nadeln (aus Alkohol). F: 245°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Benzol.



B. Dicarbonsäuren.

1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_4N$.

1. Pyrrolidin-dicarbonsäure-(2.5), Pyrrolidin- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure



N-Phenyl-pyrrolidin- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure-dimethylester $C_{14}H_{17}O_4N =$

$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_3O_2C-CH-N(C_6H_5)-CH-CO_2CH_3 \end{array}$ (S. 120). B. Bei längerem Erhitzen von $\alpha\alpha'$ -Dibrom-adipinsäure-dimethylester (F: 75°) mit Anilin im Wasserbad (LE SUEUR, HAAS, Soc. 97, 178). — $K_{p_{25}}$: 225—230°.

N-Phenyl-pyrrolidin- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure-diäthylester $C_{16}H_{21}O_4N =$

$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ C_2H_5O_2C-CH-N(C_6H_5)-CH-CO_2C_2H_5 \end{array}$ (S. 120). B. Beim Erhitzen von $\alpha\alpha'$ -Dibrom-adipinsäure-diäthylester (F: 66°) mit Diäthylanilin auf 190° (LE SUEUR, HAAS, Soc. 97, 177).

2. Piperidin-dicarbonsäure-(2.6), Piperidin- α,α' -dicarbonsäure, Hexahydrodipicolinsäure $C_7H_{11}O_4N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ HO_2C \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$ (S. 121). B.

Eine der beiden stereoisomeren Formen entsteht aus Pyridin-dicarbonsäure-(2.6) durch Hydrierung in Essigsäure bei Gegenwart von kolloidaler Platin-Lösung bei ca. 40° (Hess, WISSING, B. 48, 1909); bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhält man ein Gemisch der beiden Stereoisomeren (H., W.).

N-Methyl-piperidin- α,α' -dicarbonsäure, N-Methyl-hexahydrodipicolinsäure, Scopolinsäure $C_8H_{13}O_4N = CH_3 \cdot NC_5H_9(CO_2H)_2$ (S. 121). B. Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von α,α' -Dibrom-pimelinsäurediäthylester mit überschüssiger 33%iger absolut-alkoholischer Methylamin-Lösung im Rohr erst auf 100°, dann auf 130° und Kochen des Eindampfdruckstandes mit Barytwasser (E. SCHMIDT, Ar. 253, 606, 617). Bei 4-stdg. Erhitzen des Hydrochlorids der aus Pyridin- α,α' -dicarbonsäure durch katalytische Hydrierung gewonnenen Piperidin- α,α' -dicarbonsäure mit verd. Formaldehyd-Lösung auf 135—140° (Hess, WISSING, B. 48, 1910). Zur Bildung durch Oxydation von Dihydroscopolin vgl. a. Hess, SUCHIER, B. 48, 2066. — Die krystallwasserhaltige Verbindung schmilzt bei 225° (Zers.), die wasserfreie Verbindung bei 230° (H., W.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, sehr schwer in Äther (SCH., Ar. 253, 500); sehr schwer löslich in heißem absolutem Alkohol (H., W.). Verhält sich bei der Titration mit 0,1n-Kalilauge gegen „Rosolsäure“ (Aurin) oder Phenolphthalein wie eine einbasische Säure (SCH., Ar. 253, 501). — Geht beim Schmelzen in eine anscheinend einbasische Säure über, die aus Wasser in Säulen krystallisiert, bei 258° unter Aufschäumen schmilzt, in Wasser löslich und in Alkohol schwer löslich ist (SCH., Ar. 253, 501). — $CuC_8H_{11}O_4N + H_2O$. Blaue Nadeln. Verfärbt sich bei ca. 235° (H., W.; H., S.). Gibt das Krystallwasser erst bei 150° ab (SCH., Ar. 253, 500, 616). — $CuC_8H_{11}O_4N + 5H_2O$. Blaue Nadeln (aus Wasser). Gibt bei 100° 4 H_2O ab (SCH., Ar. 253, 499, 616). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Wasser. — $C_8H_{13}O_4N + HCl$. Krystallisiert nach SCH. (Ar. 253, 502, 617) aus Wasser in wasserfreien Tafeln, nach H., S. (B. 48, 2066 Anm. 2) aus Alkohol in Tafeln mit 1 H_2O , das bei 130° entweicht. F: 224—225° (Zers.) (SCH.), 225—226° (Zers.) (H., W.; H., S.). Ist hygroskopisch; sehr schwer löslich in Eisessig und Aceton (H., W.). — $C_8H_{13}O_4N + HCl + AuCl_3 + 2H_2O$. Gelbe Tafeln oder Säulen. Zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt (SCH.). Leicht löslich in Wasser.

N-Methyl-piperidin- α,α' -[dicarbonsäure-dimethylester]-hydroxymethylat, N-Methyl-hexahydrodipicolinsäure-dimethylester-hydroxymethylat $C_{11}H_{21}O_5N = (HO)(CH_2)_2NC_5H_9(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (S. 122). — Jodid $C_{11}H_{20}O_4N \cdot I$. F: 175—176° (E. SCHMIDT, Ar. 253, 502). — Chloraurat $C_{11}H_{20}O_4N \cdot Cl + AuCl_3$. Mattgelbe Krystalle. F: 124—125°.

2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N$.

$\Delta^3(?)$ -Pyrrolin-dicarbonsäure-(2.5) $C_6H_7O_4N = \begin{array}{c} HC=CH \\ | \\ HO_2C \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$ ⁽¹⁾¹⁾.

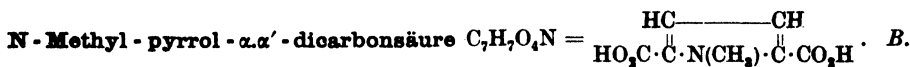
B. Bei der Reduktion von Pyrrol-dicarbonsäure-(2.5) mit Natriumamalgam in neutraler Lösung (E. FISCHER, B. 46, 2506). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Färbt sich gegen 235° gelb und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen der wäBr. Lösung mit gefälltem Kupferoxyd entsteht eine blaue Färbung.

3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$.

1. Pyrrol-dicarbonsäure-(2.5), Pyrrol- α,α' -dicarbonsäure $C_6H_7O_4N = \begin{array}{c} HC=CH \\ | \\ HO_2C \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CO_2H \end{array}$ (S. 131). B. Bei der Oxydation von 2.5-Bis-oxymethyl-pyrrol

(S. 238) mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung (TSCHELINZEW, MAXOROW, Ж. 48, 768; C. 1923 I, 1507). — Zersetzt sich bei 250° (TSCH., M.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam $\Delta^3(?)$ -Pyrrolin-dicarbonsäure-(2.5) (s. o.) (E. FISCHER, B. 46, 2506).

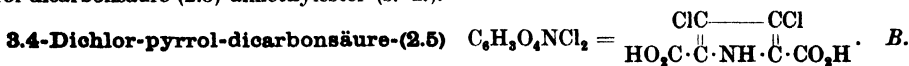
¹⁾ Vgl. a. Hptw. Bd. XX, S. 133 Anm.



Bei der Oxydation von 1-Methyl-2.5-bis-oxymethyl-pyrrol (S. 238) zunächst mit Natriumperoxyd bei 0° und dann mit 4%iger Permanganat-Lösung (TSCHELINZEW, MAXOROW, *Ж.* **48**, 773; *C.* **1923** I, 1507). Aus 1-Methyl-2.5-diacetyl-pyrrol (S. 346) bei Einw. von alkal. Permanganat-Lösung und nachfolgendem Erwärmen mit verd. Wasserstoffperoxyd (E. FISCHER, *B.* **46**, 2507). — Krystalle (aus Wasser). Sintert und sublimiert unter teilweiser Zersetzung bei ca. 275° (F.). Nach TSCH., M. tritt schon bei 153—157° Zersetzung ein. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Chloroform (F.). — Silbersalz. Niederschlag. Verfärbt sich am Licht und explodiert beim Erhitzen (TSCH., M.).

$$\text{Dimethylester } C_9H_{11}O_4N = \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{B.} \end{array}$$

Aus dem Silbersalz der vorangehenden Säure und Methyljodid (TSCHELINZEW, MAXOROW, *Ж.* **48**, 774; *C.* **1923** I, 1507). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80—81°. Riecht wie Anthranilsäuremethylester. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Äther und Aceton, löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt mit Bromwasser 1-Methyl-3.4-dibrompyrrol-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester (s. u.).



Neben 3.4-Dichlor-pyrrol-dialdehyd-(2.5) bei Einw. von 2 Mol Sulfurylchlorid auf 2.5-Dimethylpyrrol in wasserfreiem Äther unter Kühlung und längerem Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (COLACICCHI, *R. A. L.* [5] **19** II, 646). — Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

$$\text{1-Methyl-3.4-dibrom-pyrrol-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester } C_9H_9O_4NBr_2 = \begin{array}{c} \text{Br} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{Br} \end{array}$$

B. Beim Behandeln von N-Methyl-pyrrol- α,α' -dicarbonsäuredimethylester mit Bromwasser (TSCHELINZEW, MAXOROW, *Ж.* **48**, 775; *C.* **1923** I, 1507). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.



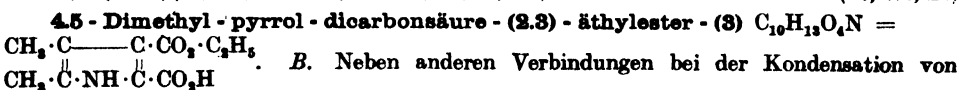
$$\text{4-Methyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3)} \quad C_9H_{11}O_4N = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$

B. Aus Oxalessigester und Aminoaceton in Kalilauge bei Zimmertemperatur (PILOTY, HIRSCH, *A.* **395**, 70). — Prismen (aus Alkohol). F: 196°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol. — Liefert bei längerem Kochen mit überschüssiger 20%iger Kalilauge 4-Methyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (S. 494).

3. Dicarbonsäuren $C_8H_9O_4N$.



B. Bei 1-stdg. Kochen von 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)-äthylester-(3) (s. u.) mit Kalilauge (PILOTY, WILKE, *B.* **45**, 2587). — Krystalle (aus sehr verd. Essigsäure). F: 223,5° (Zers.) (P., W., BLÖMER, *A.* **407**, 31; P., W.). — Dikaliumsalz. Tafeln (P., W., B.).



B. Neben anderen Verbindungen bei der Kondensation von 3-Amino-butanon-(2) mit Oxalessigsäurediäthylester (PILOTY, WILKE, *B.* **45**, 2587; P., HIRSCH, *A.* **395**, 72) oder Oxalessigsäuremonoäthylester (P., W., *B.* **46**, 1598) in alkal. Lösung. — Prismen (aus Alkohol). F: 201° (Zers.) (P., W.; P., H.). Sehr schwer löslich in Äther (P., W.; P., H.), schwer löslich in heißem Alkohol (P., W.), fast unlöslich in Wasser (P., W.). — Beim Erhitzen auf 225° in einer Kohlendioxid-Atmosphäre entsteht 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester (P., W., *B.* **45**, 2588). Liefert mit Kalilauge bei 1-stdg. Kochen 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3) (P., W.), bei 20-stdg. Kochen 2.3-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(4) (P., W.; P., H.). Beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 105° entsteht ein metallglänzender grüner Farbstoff, der sich in Chloroform und Salzsäure mit violetter Farbe

löst (P., W., BLÖMER, A. 407, 32). Gibt bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid Tetramethyl-pyrokoll-dicarbonensäure-diäthylester

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) : \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \text{C}(\text{CH}_3) \text{---} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (Syst. No. 3699) (P., W.). — Kaliumsalz. Nadeln (P., W.).

4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonensäure-(2.3)-methylester-(2)-äthylester-(3)

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Aus dem Kaliumsalz der vorhergehenden Verbindung und Dimethylsulfat (PILOTY, WILKE, B. 45, 2587; 46, 1602). — Prismen (aus Alkohol). F: 152° (P., W., B. 45, 2587). — Gibt mit Pikrinsäure in Essigester + Petroläther das Pikrat der dimeren Verbindung (s. u.) (P., W., B. 46, 1602).

Dimerer 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonensäure-(2.3)-methylester-(2)-äthylester-(3) ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$)₂. B. s. im vorangehenden Artikel. — Pikrat $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbe Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 140° (PILOTY, WILKE, B. 46, 1602).

4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonensäure-(2.3)-diäthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} =$

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Aus dem Kaliumsalz des 4.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonensäure-2.3-äthylesters-(3) und Diäthylsulfat (PILOTY, WILKE, B. 46, 1602). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 110°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Pikrat $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Hellorangefarbene Stäbchen (aus Äther + Petroläther). F: 112—113°.

2. 3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonensäure-(2.4) $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N} =$

$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$
3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonensäure-(2.4)-äthylester-(4) $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} =$
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (S. 132). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, Bl. [4] 19, 181, 184; K., GOUNDER, Bl. [4] 19, 390.

3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonensäure-(2.4)-diäthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} =$
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (S. 133). B. Bei der Reduktion einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen Acetessigester und Isonitrosoacetessigester mit 2½%igem Natriumamalgam bei 60° unter Einleiten von Kohlendioxyd (KNORR, HESS, B. 45, 2629). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, Bl. [4] 19, 179; K., GOUNDER, Bl. [4] 19, 386, 425. Liefert beim Erhitzen mit Natrium-methylat-Lösung im Rohr auf 215—225° 2.3.4.5-Tetramethyl-pyrrol (COLACICCHI, BERTONI, R. A. L. [5] 21 I, 655).

3.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonensäure-(2.4)-äthylester-(2)-anilid-(4) $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_2 =$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OC} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ (S. 133). B. Bei der Reduktion einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen Acetessigsäure-anilid und Isonitrosoacetessigester mit 2½%igem Natriumamalgam bei 60° unter Einleiten von Kohlendioxyd (KNORR, HESS, B. 45, 2630).

3. 2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonensäure-(3.4) $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N} =$

$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$
2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonensäure-(3.4)-monoäthylester $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{HNC}_4$
 $(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (S. 133). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, Bl. [4] 19, 180, 183.

2.5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonensäure-(3.4)-diäthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{HNC}_4$
 $(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ (S. 133). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, Bl. [4] 19, 178; K., GOUNDER, Bl. [4] 19, 367, 414. Gibt beim Erhitzen mit 10%iger Natriumäthylat-Lösung auf 220—230° 2.5-Dimethyl-3.4-diäthyl-pyrrol (COLACICCHI, BERTONI, R. A. L. [5], 21 II, 521). — Verhalten im Organismus des Kaninchens: H. FISCHER, MEYER-BETZ, H. 75, 235.

1.2.5-Trimethyl-pyrrol-dicarbonensäure-(3.4)-monoäthylester $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot$
 $\text{NC}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, Bl. [4] 19, 180, 183.

1.2.5 - Trimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (3.4) - diäthylester $C_{15}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot NC_4(CH_3)_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (*S. 134*). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäbrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl. [4]* 19, 178; K., GOUNDER, *Bl. [4]* 19, 372, 418. Gibt beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1.2.5-Trimethyl-pyrrol (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H. 80*, 16).

1-Äthyl-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Gibt beim Erwärmen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad und Kuppeln des Reaktionsprodukts mit diazotierter Sulfanilsäure [Benzol-sulfosäure-(1)]-<4 azo 3>-[1-äthyl-2.5-dimethyl-pyrrol] (Syst. No. 3448) (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, *H. 80*, 16).

1 - Isopropyl - 2.5 - dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (3.4) $C_{11}H_{15}O_4N = C_3H_7 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H)_2$. B. Man kondensiert Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lösung mit Isopropylamin und verseift den entstandenen Ester mit verd. Kalilauge (PLANCHER, TANZI, *R. A. L. [5]* 23 II, 413). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich gegen 200°. — Liefert bei der Destillation 1-Isopropyl-2.5-dimethyl-pyrrol.

1 - Phenyl - 2.5 - dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (3.4) - diäthylester $C_{18}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (*S. 134*). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäbrig-alkoholische Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl. [4]* 19, 179; K., GOUNDER, *Bl. [4]* 19, 382.

1 - Cyan - 2.5 - dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (3.4) - diäthylester $C_{13}H_{15}O_4N_2 = NC \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus Diacetbernsteinsäureester und Mononatriumcyanamid (SONN, *B. 45*, 1958). — Krystalle. F: 166° (unkorr.).

1-Amino-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-monoäthylester $C_{10}H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäbrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl. [4]* 19, 180, 183.

1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-monoäthylester $C_{11}H_{15}O_6N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Geschwindigkeit der Verseifung durch wäbrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl. [4]* 19, 181, 184.

1 - Amino - 2.5 - dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (3.4) - diäthylester $C_{11}H_{15}O_4N_2 = H_2N \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (*S. 140*). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäbrig-alkoholische Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, *Bl. [4]* 19, 179; K., GOUNDER, *Bl. [4]* 19, 377, 420.

1 - [2.4 - Dichlor - anilino] - 2.5 - dimethyl - pyrrol - dicarbonsäure - (3.4) - diäthylester $C_{15}H_{10}O_4N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus 2.4-Dichlor-phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäurediäthylester bei 180° (BÜLOW, *B. 51*, 414). — Nadeln (aus Eisessig oder Ligroin). F: 102°. Sehr leicht löslich in Pyridin, Benzol und Chloroform, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in konz. Salzsäure. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung eines leicht flüchtigen Öls. Chlor färbt die alkoh. Lösung bräunlichrot.

1-[o-Toluidino-(2.4-dichlor-phenylhydrazono)-acetamino]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{27}H_{29}O_6N_5Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von o-Toluidino-[2.4-dichlor-phenylhydrazono]-essigsäurehydrazid (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 112) mit Diacetbernsteinsäurediäthylester in Alkohol (BÜLOW, HUSS, *B. 51*, 34). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Benzol, Chloroform, siedendem Eisessig und siedendem Essigester, schwer in kaltem Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Äther, kaum löslich in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe. — Wird beim Einleiten von Chlor in alkoh. Suspension unter Braunfärbung und Gasentwicklung zersetzt.

1-[Amino-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazono)-acetamino]-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester $C_{21}H_{25}O_6N_5Cl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von Oxalsäure-hydrazid-[amid-(2-chlor-4-methyl-phenylhydrazono)] (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 161) mit Diacetbernsteinsäurediäthylester in Alkohol (BÜLOW, ENGLER, *B. 52*, 650). — Fast farblose Rhomboeder (aus Alkohol). F: 228°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in siedendem Aceton und heißem Eisessig, schwerer in Alkohol Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. — Wird von rauchender Salpetersäure oder bei Einw. von Chlor in Eisessig unter Bildung von (nicht näher beschriebenen) Salzen des 3-Chlor-4-diazo-toluols zersetzt.

1-Ureido-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester, [2.5-Dimethyl-3.4-diacarbäthoxy-pyrrol-(1)]-harnstoff $C_{11}H_{15}O_6N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NC_4(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (*S. 142*). Geschwindigkeit der Verseifung durch wäbrig-alkoholische Kalilauge bei 50° und 98°: KORSCHUN, *Bl. [4]* 19, 179, 183; K., GOUNDER, *Bl. [4]* 19, 379, 420.

4. Dicarbonsäuren $C_9H_{11}O_4N$.

1. **2,6-Dimethyl-1,4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3,5), 2,6-Dimethyl-1,4-dihydro-dinicotinsäure, N,γ-Dihydro-α,α'-lutidin-β,β'-dicarbonsäure** $C_9H_{11}O_4N =$

$$HO_2C \cdot C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H$$

$$CH_3 \cdot \overset{\textstyle \parallel}{C} \cdot NH \cdot \overset{\textstyle \parallel}{C} \cdot CH_3$$

Diäthylester $C_{15}H_{19}O_4N = HNC_5H_7(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (S. 146). Liefert bei Einw. von Sonnenlicht in Benzol und wenig Eisessig (H. MEYER, HOFMANN, M. 39, 127) oder beim Erwärmen mit 20%iger Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (AMOS, Dissert. [Heidelberg 1902], S. 7; M., TROPSCH, M. 35, 208) 2,6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3,5)-diäthylester (S. 536); derselbe Ester entsteht auch beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Methanol (SKRAUP, A. 419, 57). Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther eine (nicht näher beschriebene) N-Magnesiumjodidverbindung und Methan (Sk., A. 419, 64).

2. **2,4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-essigsäure-(5)** $C_9H_{11}O_4N =$

$$CH_3 \cdot C \text{ — } C \cdot CO_2H$$

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\textstyle \parallel}{C} \cdot NH \cdot \overset{\textstyle \parallel}{C} \cdot CH_3$

2,4-Dimethyl-pyrrol-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(5) $C_{11}H_{15}O_4N =$

$$CH_3 \cdot C \text{ — } C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\textstyle \parallel}{C} \cdot NH \cdot \overset{\textstyle \parallel}{C} \cdot CH_3$. B. Aus β-Isonitroso-lävulinsäure und Acetessigester beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 1923). — Nadeln (aus verd. Alkohol, wäbr. Aceton oder Essigsäure), Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 152–153° (Zers.) (F., B.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther und Chloroform (F., B.). — Geht beim Schmelzen in 2,4,5-Trimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester über (F., B.). Liefert beim Erhitzen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad [3,5-Dimethyl-pyrrol-(2)]-essigsäure (S. 497) (F., B.; F., RÖSE, H. 91, 186). Gibt beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung (F., B.).

3. **5-Methyl-4-äthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2,3)** $C_9H_{11}O_4N =$

$$C_2H_5 \cdot C \text{ — } C \cdot CO_2H$$

$CH_3 \cdot \overset{\textstyle \parallel}{C} \cdot NH \cdot \overset{\textstyle \parallel}{C} \cdot CO_2H$. B. Beim Verseifen des Monoäthylesters (s. u.) mit Alkali (PILOTY, WILKE, BLÖMER, A. 407, 35). — Prismen (aus Äther oder 50%iger Essigsäure). Schmeckt widerlich süß. F: 200°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Äther und Wasser.

5-Methyl-4-äthyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2,3)-äthylester-(3) $C_{11}H_{15}O_4N =$

$$C_2H_5 \cdot C \text{ — } C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

$CH_3 \cdot \overset{\textstyle \parallel}{C} \cdot NH \cdot \overset{\textstyle \parallel}{C} \cdot CO_2H$. B. Bei der Kondensation von 2-Amino-pentan-3-on mit Oxal-essigsäuremono- oder -diäthylester in alkal. Lösung unter Ausschluß von Luft (PILOTY, WILKE, BLÖMER, A. 407, 34; P., W., B. 45, 2591). — Prismen (aus Alkohol). F: 175° (P., W., B.; P., W.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser; sehr leicht löslich in Natronlauge (P., W., B.). — Beim Erhitzen auf 210° in einer Kohlendioxid-Atmosphäre entsteht 2-Methyl-3-äthyl-pyrrol-carbonsäure-(4)-äthylester (S. 497) (P., W., B.). Liefert bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid Dimethyl-diäthyl-pyrrokoll-dicarbonsäurediäthylester $C_9H_9 \cdot \overset{\textstyle \diagup}{C} \begin{matrix} (CO_2 \cdot C_2H_5) \\ (CH_3) \end{matrix} \cdot C \cdot CO \cdot N \text{ — } \overset{\textstyle \diagdown}{C} \begin{matrix} (CH_3) \\ (CO_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix} \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3699) (P., W., B.).

5. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{13}O_4N$.

1. **2,4,6-Trimethyl-1,4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3,5), 2,4,6-Trimethyl-1,4-dihydro-dinicotinsäure, 1,4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3,5)** $C_{10}H_{13}O_4N =$

$$HO_2C \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot CO_2H$$

$$CH_3 \cdot \overset{\textstyle \parallel}{C} \text{ — } NH \text{ — } \overset{\textstyle \parallel}{C} \cdot CH_3$$

Diäthylester $C_{14}H_{17}O_4N =$

$$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

$$CH_3 \cdot \overset{\textstyle \parallel}{C} \text{ — } NH \text{ — } \overset{\textstyle \parallel}{C} \cdot CH_3$$
 (S. 147). B. Bei

4-stündigem Erwärmen von β-Amino-crotonsäureäthylester mit Äthylbromid bei Gegenwart von Pyridin in Alkohol auf dem Wasserbad (BENARY, B. 46, 1376). — Photoelektrischer Effekt: PAULI, Ann. phys. [4] 40, 687. Zeigt unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen intensive

Fluorescenz (STRAUS, *B.* 51, 1467). Fluorescenz- und Absorptionsspektrum: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 59. — Liefert mit Sauerstoff in Wasser unter dem Einfluß von Licht (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 45, 1845; *R. A. L.* [5] 21 I, 621) oder bei der Einw. von Chromtrioxyd in Eisessig (SKRAUP, *A.* 419, 62) oder mit Benzophenon in Benzol unter Einw. des Lichts (CIA., *Si.*, *B.* 44, 1561; *R. A. L.* [5] 20 I, 883) Kollidindicarbonsäurediäthylester (S. 536). Ist gegen Kaliumpermanganat in Aceton bei Zimmertemperatur beständig (Sk., *A.* 419, 63). Gibt mit Jod in salzsaurer Lösung anscheinend ein Perjodid (Sk.). Bei Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid in siedendem Alkohol entsteht neben Kollidindicarbonsäurediäthylester und anderen Produkten 4,4'-Äthyliden-bis-[3-methyl-isoxazolon-(5)] (Syst. No. 4641) (Sk., *A.* 419, 50). Gibt mit Methylmagnesiumjodid Methan und die nachstehende N-Magnesiumjodverbindung (Sk., *A.* 419, 64).

1.4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester-N-magnesiumjodid
 $\text{IMg} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{MgI}) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus 1.4-Dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther (SKRAUP, *A.* 419, 64). Gibt mit Wasser oder verd. Säuren den Ester zurück.

2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 3.5-Dicyan-1.4-dihydro-kollidin $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3 = \text{NC} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CN}$ (*S.* 148). *B.* In geringer Menge beim Behandeln von Diacetonitril mit Wasserstoffperoxyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 40—60° (DUBSKY, *J. pr.* [2] 93, 140). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 181°. Kaum löslich in kaltem Wasser.

2.6-Dimethyl-4-chlormethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, 4'-Chlor-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester
 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NCl} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl}) \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus β -Amino-crotonsäureäthylester und α,β -Dichlor-diäthyläther in Benzol oder besser in 10%igem wäßrigem Ammoniak (BENARY, *B.* 44, 490; 51, 569). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 133—134°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser und verd. Salzsäure (*B.*, *B.* 44, 490). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure (D: 1,17) 4'-Chlor-kollidindicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, neben einer chlorfreien Verbindung [Nadeln; *F.*: 72—73°] und 2.6-Dimethyl-4-(nitro-oximino-methyl)-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (*S.* 543) (*B.*, *B.* 44, 490). Liefert in alkoh. Lösung beim Einleiten von nitrosen Gasen geringe Mengen 2.6-Dimethylpyridin-tricarbonsäure-(3.4.5)-diäthylester-(3.5) (*B.*, *B.* 44, 492). Zersetzt sich beim Kochen mit Ätzalkalien unter Entwicklung von Ammoniak (*B.*, *B.* 44, 490).

Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NClBr}_4$. *B.* Aus 4'-Chlor-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Brom in Chloroform (BENARY, *B.* 51, 574). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). *F.*: 109—110°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Petroläther, fast unlöslich in Wasser und verd. Salzsäure. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Natronlauge unter Entwicklung von Ammoniak. Liefert bei Einw. von rauchender Salpetersäure die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NClBr}_4$ (*s. u.*).

Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NClBr}_4$. *B.* Aus der Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NClBr}_4$ (*s. o.*) bei Einw. von rauchender Salpetersäure unter Kühlung (BENARY, *B.* 51, 574). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 114—115°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Kochen mit alkoh. Kalilauge.

1.2.6-Trimethyl-4-chlormethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester, 1-Methyl-4'-chlor-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{NCl} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl}) \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Aus β -Methylamino-crotonsäureäthylester und α,β -Dichlor-diäthyläther auf dem Wasserbad (BENARY, *B.* 44, 493). — Plättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser.

2. 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-[β -propionsäure]-(5) $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} =$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$

$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$

2.4-Dimethyl-pyrrol-[carbonsäure-(3)-äthylester]-[β -propionsäure]-(5)
 $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Bei der Reduktion eines Gemisches

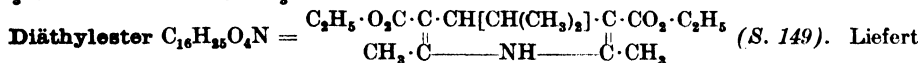
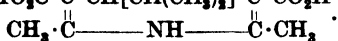
von γ -Oximino- γ -acetyl-buttersäure und Acetessigester mit Zinkstaub in Eisessig (H. FISCHER, BARTHELOMÄUS, B. 45, 1925). — Nadelchen (aus verd. Methanol). F: 119—120° (Zers.) (F., B.). — Liefert beim Erhitzen mit mäßig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad β -[3,5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-propionsäure (S. 500) (F., B.; F., RÖSE, H. 91, 187). Gibt beim Erhitzen mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eine rote Färbung (F., B.).



2,5-Diäthyl-pyrrol-dicarbonssäure-(3.4)-diäthylester $C_{14}H_{21}O_4N = HNC_4(C_2H_5)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus α, α' -Dipropionyl-bernsteinsäurediäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 291) durch Behandeln mit Ammoniumacetat (WILLSTÄTTER, CLARKE, B. 47, 299). — Öl. Im Hochvakuum destillierbar.

1-Oxy-2,5-diäthyl-pyrrol-dicarbonssäure-(3.4)-diäthylester $C_{14}H_{21}O_5N = HO \cdot NC_4(C_2H_5)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus α, α' -Dipropionyl-bernsteinsäurediäthylester und Hydroxylamin (WILLSTÄTTER, CLARKE, B. 47, 299). — Öl. Im Hochvakuum destillierbar.

6. 2,6-Dimethyl-4-isopropyl-1,4-dihydro-pyridin-dicarbonssäure-(3.5), 2,6-Dimethyl-4-isopropyl-1,4-dihydro-dinicotinsäure $C_{12}H_{17}O_4N = HO_2C \cdot C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot C \cdot CO_2H$



Liefert bei tagelangem Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Methanol 2,6-Dimethyl-pyridin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester (S. 536) (SKRAUP, A. 419, 59).

4. Dicarbonssäuren $C_nH_{2n-9}O_4N$.

1. Dicarbonssäuren $C_7H_5O_4N$.

1. Pyridin-dicarbonssäure-(2.3), Pyridin- α, β -dicarbonssäure, Chinolinsäure $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel (S. 150). 1 l wasserfreier Äther löst 0,2 g (SIMONIS, COHN, B. 47, 1238). — {Gibt beim Erhitzen mit Resorcin . . . (NOELTING, COLLIN, B. 17, 258; vgl. GHOSH, Soc. 115 [1919], 1103); reagiert analog mit Phloroglucin (GH., Soc. 115, 1104). Das Natriumsalz liefert mit chloressigsäurem Natrium in siedender wäßriger Lösung Chinolinsäurebetain (S. 532) und Nicotinsäurebetain (S. 504) (KIRPAL, M. 31, 974). Gibt beim Erhitzen mit Anilin Chinolinsäureanil (Syst. No. 3591) (GH., Soc. 115, 1103). Liefert mit 3 Tln. m-Phenylendiamin bei 210—220° das Lacton der 3-[3,6-Diamino-9-oxy-9,10-dihydro-acridyl-(9)]-pyridin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 4610); reagiert analog mit 2,4-Diamino-phenol (GH.). Gibt mit 3-Dimethylamino-phenol bei 120° bis 150° das Lacton der 3-[3,6-Bis-dimethylamino-9-oxy-xanthy]-pyridin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 4461) (GH.). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin N-Anilino-chinolinsäureimid (Syst. No. 3591) (GH.).

Chinolinsäure- α -methylester $C_8H_7O_4N = NC_5H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (S. 150). 1 l absol. Äther löst 10 g (SIMONIS, COHN, B. 47, 1238). — Gibt mit 6 Mol Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther das Lacton der 2-[α -Oxy-isopropyl]-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 4278) und sehr geringe Mengen 2-Isopropenyl-pyridin-carbonsäure-(3); reagiert analog mit Äthylmagnesiumbromid, während man bei der Einw. von 6 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther + Anisol 2-[α -Oxy-benzhydryl]-3-benzoyl-pyridin (S. 468) erhält.

Chinolinsäuredimethylester $C_9H_9O_4N = NC_5H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (S. 151). B. Aus Chinolinsäuredichlorid und Natriummethylat (SCHEIBER, KNOTHE, B. 45, 2256). Aus chinolinsäurem Silber und Methyljodid (SCH., K.). — F: 54—55°. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Äther: SCH., K.

Chinolinsäure- β -methylester- α -chlorid $C_8H_7O_4NCl = NC_5H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot COCl$ (S. 151). Gibt beim Erwärmen mit Benzol und Aluminiumchlorid 2-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(3) (KIRPAL, M. 31, 298).

Chinolinsäure- α -methylester- β -chlorid $C_8H_7O_4NCl = NC_5H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot COCl$ (S. 151). Gibt mit Benzol und Aluminiumchlorid 3-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(2) (KIRPAL, M. 31, 298); reagiert analog mit Toluol und Aluminiumchlorid (HALLA, M. 32, 749).

Chinolinsäuredichlorid $C_7H_5O_2NCl_2 = NC_5H_3(COCl)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Chinolinsäure mit 2 Tln. Phosphorpentachlorid (SCHEIBER, KNOTHE, *B.* 45, 2256). — Fast farblose Flüssigkeit. Kp_{15} : 159°. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Äther: SCH., K. — Wird durch Wasser sehr rasch hydrolysiert. Gibt mit kaltem verdünntem Ammoniak Chinolinsäure- β -nitril. Liefert mit Natriummethylat-Lösung Chinolinsäuredimethylester.

Chinolinsäure- β -nitril, 3-Cyan-pyridin-carbonsäure-(3), 3-Cyan-picolinsäure $C_7H_5O_2N_2 = NC_5H_3(CO_2H) \cdot CN$. *B.* Aus Chinolinsäuredichlorid durch Einw. von kaltem verdünntem Ammoniak (SCHEIBER, KNOTHE, *B.* 45, 2257). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 175—176° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Chloroform und Petroläther. — Gibt bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt und Verseifen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure Nicotinsäure. Geht bei längerem Kochen mit Wasser in das saure Ammoniumsalz der Chinolinsäure über.

Chinolinsäuredihydrazid $C_7H_5O_2N_4 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Chinolinsäuredimethylester und Hydrazinhydrat in Alkohol (H. MEYER, MALLY, *M.* 33, 408). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 224°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

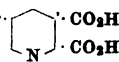
Chinolinsäure-bis-benzalhydrazid $C_{21}H_{17}O_2N_4 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Chinolinsäuredihydrazid und Benzaldehyd in heißem verdünntem Alkohol (M., M., *M.* 33, 409). — Nadeln. *F.*: 160°.

Chinolinsäure-bis-[2-chlor-benzalhydrazid] $C_{21}H_{15}O_2N_4Cl_2 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Cl)_2$. Nadeln. *F.*: 210—211° (M., M., *M.* 33, 409).

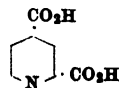
Chinolinsäure-bis-venillalhydrazid $C_{23}H_{21}O_6N_4 = NC_5H_3[CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CH_3]_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 252° (Zers.) (M., M., *M.* 33, 409). Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol.

Anhydrid des 1-Carboxymethyl-2,3-dicarboxy-pyridiniumhydroxyds, Chinolinsäurebetain $C_7H_5O_6N = [O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \overset{+}{N}C_5H_3(CO \cdot O^-)_2]H_2$. *B.* Bei der Einw. von chlor-essigsäurem Natrium auf chinolinsäures Natrium in siedender wäßriger Lösung, neben Nicotinsäurebetain (KIRPAL, *M.* 31, 974). — Prismen mit 1 H_2O (aus der wäßr. Lösung des Hydrochlorids). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 185°. Leicht löslich in Wasser. — Geht bei längerem Erhitzen auf 100° oder beim Kochen mit Wasser in Nicotinsäurebetain über. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Wasser leicht hydrolysiert.

5-Brom-pyridin-dicarbonsäure-(2,3), 5-Brom-chinolinsäure $C_7H_4O_4NBr$, s. nebenstehende Formel (*S.* 152). *B.* Bei der Einw. von alk. Permanganat-Lösung auf 3-Brom-6-dibrommethyl-chinolin (HOWITZ, PHILIPP, *A.* 396, 27) und auf 3-Brom-chinolin-aldehyd-(6) (H., PR., *A.* 396, 35).



2. Pyridin-dicarbonsäure-(2,4), Pyridin- α,γ -dicarbonsäure, Lutidinsäure $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 153). *B.* Zur Bildung bei der Oxydation von 2,4-Dimethyl-pyridin und von Roh-Lutidin mit Permanganat vgl. H. MEYER, TROPSCH, *M.* 35, 190. Bei der Oxydation von 2-Methyl-4-äthyl-pyridin und von 4-Methyl-2-äthyl-pyridin mit Permanganat (ECKERT, LORIA, *M.* 38, 231, 235). — Bei 25° lösen 100 cm³ Wasser 0,45 g wasserfreie Lutidinsäure (M., T., *M.* 35, 195). — Gibt mit Ferrosalzen in wäßr. Lösung nur schwache gelbrote, in alkoh. Lösung starke violettrote Färbungen (M., T.).



Dimethylester $C_9H_9O_4N = NC_5H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Lutidinsäure und siedender methylalkoholischer Schwefelsäure (H. MEYER, TROPSCH, *M.* 35, 193, 785). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 56—57°. Geht bei längerem Aufbewahren in eine bei 60—61° schmelzende Modifikation über, die sich beim Schmelzen oder beim Umkrystallisieren aus Petroläther wieder in die bei 56—57° schmelzende Modifikation umwandelt. Sehr leicht löslich in Methanol, leicht in Aceton, Äther und Chloroform, löslich in warmem Wasser, Petroläther und Benzol. Schmeckt intensiv bitter. — Gibt mit Ferrosulfat in methylalkoholischer Lösung eine violettrote Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

Dichlorid $C_7H_5O_2NCl_2 = NC_5H_3(COCl)_2$. *B.* Aus Lutidinsäure und siedendem Thionylchlorid (H. MEYER, TROPSCH, *M.* 35, 197). — Nicht rein erhalten. Leicht löslich in kaltem Benzol, schwerer in Petroläther. — Wird durch Soda-Lösung erst beim Erwärmen verseift.

Diamid $C_7H_5O_2N_3 = NC_5H_3(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester und konz. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (M., T., *M.* 35, 197). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 254—255°. Löslich in Wasser, Amylalkohol und Nitrobenzol in der Wärme.

Dihydrazid $C_7H_9O_2N_5 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester und Hydrazinhydrat in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (M., T., *M.* 35, 198). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 256° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser.

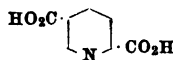
Bis-benzalhydrazid $C_{21}H_{17}O_2N_5 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln einer wäsr. Lösung des Dihydrazids mit Benzaldehyd (M., T., *M.* 35, 199). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 233°. Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Bis-[2-chlor-benzalhydrazid] $C_{21}H_{15}O_2N_5Cl_2 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (M., T., *M.* 35, 199). — Nadeln (aus Eisessig). F: 274°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

Bis-vanillalhydrazid $C_{25}H_{21}O_6N_5 = NC_5H_3[CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid und Vanillin in siedendem Wasser (M., T., *M.* 35, 199). — Gelb, amorph. Färbt sich bei 160° unter Sintern orange und schmilzt bei 260°. Löslich in heißem Eisessig und Nitrobenzol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Gibt mit Salzsäure eine rote Färbung, die bei Zusatz von Ammoniak zunächst verschwindet und bei weiterem Zusatz von Ammoniak wieder auftritt.

Diasid $C_7H_5O_2N_3 = NC_5H_3(CO \cdot N)_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid und Kaliumnitrit in kalter verdünnter Salzsäure (M., T., *M.* 35, 200). — Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 98°. Färbt sich am Licht rot. — Reizt die Schleimhäute.

3. Pyridin-dicarbon säure-(2.5). Pyridin- α - β' -dicarbon säure, Isocinchomeronsäure $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel (S. 153). *B.* Zur Bildung bei der Oxydation von 2-Methyl-5-äthylpyridin mit Permanganat vgl. H. MEYER, STAFFEN, *M.* 34, 519. Bildung bei der Oxydation von Roh-Lutidin: M., TROPSCH, *M.* 35, 189.



Dimethylester $C_9H_9O_4N = NC_5H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (S. 154). *B.* Aus Isocinchomeronsäure und Diazomethan in Äther (ECKERT, LORIA, *M.* 36, 242). Aus Isocinchomeronsäuredichlorid und kaltem Methanol (H. MEYER, STAFFEN, *M.* 34, 521). — F: 162—163° (E., L.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (M., Str.), fast unlöslich in kaltem Methanol (M., TROPSCH, *M.* 35, 192). — Wird durch siedendes Wasser rasch verseift (M., Str.).

Dichlorid $C_7H_5O_2NCl_2 = NC_5H_3(COCl)_2$ (S. 154). Sehr leicht löslich in Benzol (H. MEYER, STAFFEN, *M.* 34, 520). — Gibt mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und etwas Thionylchlorid 2.5-Dibenzoyl-pyridin (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* 48, 2049).

Diamid $C_7H_7O_2N_3 = NC_5H_3(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester und konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr bei 100° (H. MEYER, STAFFEN, *M.* 34, 522). Aus dem Dichlorid und kaltem wäßrigem Ammoniak (M., Str.). — Krystallpulver (aus Nitrobenzol). F: 310° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer siedendem Nitrobenzol.

Methylester-hydrazid $C_8H_9O_3N_3 = NC_5H_3(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Neben dem Dihydrazid (s. u.) bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen des Dimethylesters mit 1 Tl. Hydrazinhydrat in Alkohol (M., Str., *M.* 34, 523, 524). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser, Aceton oder Benzol). F: 173° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther.

Dihydrazid $C_7H_9O_2N_5 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Vgl. den vorangehenden Artikel. Entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei 3—4-stdg. Kochen des Dimethylesters mit 2 Tln. Hydrazinhydrat in Alkohol (M., Str., *M.* 34, 525). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 268—269°, zersetzt sich bei langsamem Erhitzen oberhalb 370°. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Bis-benzalhydrazid $C_{21}H_{17}O_2N_5 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid und Benzaldehyd beim Erhitzen ohne Lösungsmittel oder beim Schütteln mit Wasser (M., Str., *M.* 34, 525). — Nadeln (aus Alkohol). F: 290°. Unlöslich in Wasser, Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol und Aceton. Löslich in Kalilauge mit blaßgelber Farbe.

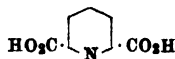
Bis-[2-chlor-benzalhydrazid] $C_{21}H_{15}O_2N_5Cl_2 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (M., Str., *M.* 34, 525). — Blättchen (aus Eisessig). F: 308° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther.

Bis-vanillalhydrazid $C_{25}H_{21}O_6N_5 = NC_5H_3[CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid und Vanillin in heißer wäßriger Lösung (M., Str., *M.* 34, 526). — Gelb, krystallinisch. Krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln, die das Lösungsmittel hartnäckig festhalten. F: 264—266°. Fast unlöslich in Wasser, Benzol, Alkohol, Chloroform und Äther. — Wird durch Mineralsäuren rot gefärbt und löst sich dann in Alkohol langsam

mit gelber, auf Zusatz von Wasser in Orange übergehender Farbe. Löslich in Kalilauge mit gelber Farbe; die Lösung gibt bei vorsichtigem Ansäuern mit Salzsäure einen roten Niederschlag. Beim Auflösen in Ammoniak tritt erst eine rote, dann eine orangefarbene Färbung auf.

Diasid $C_7H_5O_2N_7 = NC_5H_3(CO \cdot N_3)_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid durch Behandlung mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (M., St., *M.* 34, 527). — Prismen (aus Äther). *F.*: 114° unter Zersetzung und nachfolgender Explosion. Löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Reizt die Schleimhäute.

4. **Pyridin-dicarbonssäure-(2.6), Pyridin- α,α' -dicarbonssäure, „Dipicolinsäure“** $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 154).



B. Zur Bildung durch Oxydation von 2.6-Dimethyl-pyridin mit Kaliumpermanganat vgl. Hess, WISSING, *B.* 48, 1908. — Krystallwasserhaltige Pyridin-dicarbonssäure-(2.6) ist rhombisch bipyramidal (THOMA bei H. MEYER, MALLY, *M.* 33, 403; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 690). Schwer löslich in Eisessig; 0,1 g löst sich bei 40° in ca. 8 cm³ 60%iger Essigsäure (H., W.). Starke Säure; elektrisches Leitvermögen in Wasser bei 25°: TROPSCH, *M.* 35, 778. — Liefert bei Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Platin in essigsaurer Lösung eine der beiden stereoisomeren Piperidin- α,α' -dicarbonssäuren, bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol ein Gemisch der beiden Stereoisomeren (H., W.).

Dichlorid $C_7H_3O_2NCl_2 = NC_5H_3(COCl)_2$ (*S.* 155). Gibt mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und etwas Thionylchlorid 2.6-Dibenzoyl-pyridin (WOLFFENSTEIN, HARTWICH, *B.* 48, 2049).

Dihydrazid $C_7H_5O_2N_5 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester (*Hptw.*, *S.* 154) und Hydrazinhydrat bei 200° (H. MEYER, MALLY, *M.* 33, 404). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 280°.

Bis-phenylhydrazid $C_{19}H_{17}O_2N_5 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester (*Hptw.*, *S.* 154) und siedendem Phenylhydrazin (M., M., *M.* 33, 413). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 244°.

Bis-benzalhydrazid $C_{21}H_{17}O_2N_5 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid und siedendem Benzaldehyd (M., M., *M.* 33, 404). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 297° bis 298°. Unlöslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

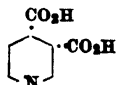
Bis-[2-chlor-benzalhydrazid] $C_{21}H_{15}O_2N_5Cl_2 = NC_5H_3(CO \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_4Cl)_2$. *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Lösung des Dihydrazids mit 2-Chlor-benzaldehyd (M., M., *M.* 33, 405). — Mikrokristallinisches Pulver (aus siedendem Eisessig). *F.*: 356—357°. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Bis-vanillalhydrazid $C_{23}H_{21}O_6N_5 = NC_5H_3[CO \cdot NH \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CH_2]_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid und Vanillin in siedendem Amylalkohol oder Eisessig (M., M., *M.* 33, 405). — Nadeln. *F.*: 269—270°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. Löslich in Alkalien und Säuren mit gelber Farbe.

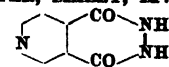
Diasid $C_7H_5O_2N_7 = NC_5H_3(CO \cdot N_3)_2$. *B.* Aus dem Dihydrazid durch Einw. von Natriumnitrit und kalter verdünnter Salzsäure (M., M., *M.* 33, 406). — Prismen (aus Äther). *F.*: 110° bis 111° (unter Zersetzung und nachfolgender Explosion). — Reizt die Schleimhäute heftig.

5. **Pyridin-dicarbonssäure-(3.4), Pyridin- β,γ -dicarbonssäure,**


Cinchomeronsäure $C_7H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 155). Das Natriumsalz gibt mit chloressigsäurem Natrium in siedender wäßriger Lösung Cinchomeronsäurebetain (s. u.) (KIRPAL, *M.* 31, 973).



Cinchomeronsäure-monohydrazid $C_7H_5O_4N_3 = NC_5H_3(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Cinchomeronsäuredimethylester (*Hptw.*, *S.* 156) ohne Lösungsmittel oder in heißem Alkohol (H. MEYER, MALLY, *M.* 33, 410). — Schmilzt bei 365—370° unter Umwandlung in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3888). Unlöslich in Wasser. — Hydrazinsalz $N_2H_4 + C_7H_5O_3N_3$. Gelbliche Nadeln (aus 70%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser.



Anhydrid des 1-Carboxymethyl-3.4-dicarboxy-pyridiniumhydroxyds, Cinchomeronsäurebetain $C_7H_5O_6N = [O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \overset{+}{N}C_5H_3(CO \cdot O^-)_2]_2$. *B.* Aus cinchomeronsäurem Natrium und chloressigsäurem Natrium in siedender wäßriger Lösung (KIRPAL, *M.* 31, 973). — Tafeln (aus Wasser), Krystalle (aus Salzsäure). *F.*: ca. 180° (Zers.).

6. Pyridin-dicarbonsäure-(3.5), Pyridin- β,β' -dicarbonsäure, Dinicotinsäure $C_6H_4O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (S. 160).  F: 323° (ECKERT, LORIA, M. 36, 239), 320° (unkorr.) (H. MEYER, TROPSCH, M. 35, 209).

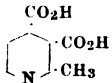
Dimethylester $C_8H_8O_4N_2 = NC_5H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Aus Pyridin-dicarbonsäure-(3.5) und methyllalkoholischer Schwefelsäure (H. MEYER, TROPSCH, M. 35, 210). Durch Einw. von Methanol auf das Dichlorid (M., T., M. 35, 783, 784). — Nadeln (aus Wasser). F: 84—85°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, schwer in Wasser.

Dichlorid $C_7H_4O_4N_2Cl_2 = NC_5H_3(COCl)_2$. B. Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit Thionylchlorid; man erhält das freie Dichlorid durch Kochen des Hydrochlorids mit Benzol (H. MEYER, TROPSCH, M. 35, 782). — Eigentümlich riechende Nadeln (aus Benzol beim Verdunsten). F: 66°. Sehr leicht löslich in indifferenten Lösungsmitteln. — Geht beim Aufbewahren in eine unlösliche, bei 280° noch nicht schmelzende Substanz über, die beim Kochen mit Thionylchlorid das Dichlorid regeneriert und mit Ammoniak das Diamid, mit Methanol den Dimethylester der Pyridin-dicarbonsäure-(3.5) liefert. — $C_7H_4O_4N_2Cl_2 + HCl$. Krystalle. Schmilzt bei 110—115° unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

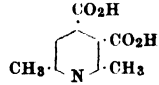
Diamid $C_7H_7O_4N_3 = NC_5H_3(CO \cdot NH_2)_2$. B. Durch Einw. von Ammoniak auf den Dimethylester oder auf das Dichlorid der Pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (H. MEYER, TROPSCH, M. 35, 785). — Nadeln (aus Wasser). F: 303—304° (unkorr.; Zers.). Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

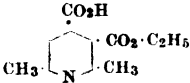
Bis-isopropylidenhydrazid $C_{13}H_{17}O_4N_3 = NC_5H_3[CO \cdot NH \cdot N \cdot C(CH_3)_2]_2$. B. Durch Umsetzung des Dimethylesters mit Hydrazinhydrat in Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Aceton (M., T., M. 35, 210). — Nadeln (aus Aceton). F: 230—232°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton.

Diazid $C_7H_5O_4N_5 = NC_5H_3(CO \cdot N_3)_2$. B. Durch Umsetzung des Dimethylesters mit Hydrazinhydrat in Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumnitrit und kalter verdünnter Salzsäure (M., T., M. 35, 211). — Blättchen (aus Äther). F: 83°; zersetzt sich bei langsamem Weitererhitzen allmählich; explodiert bei raschem Erhitzen.

**2. 2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4), 2-Methyl-cincho-
meronsäure, α -Picolin- β,γ -dicarbonsäure** $C_8H_7O_4N$, s. neben-
stehende Formel. B. Bei mehrtägigem Kochen von 2-Methyl-pyridin-tricarbon-
säure-(3.4.6) mit Eisessig (MUMM, HÜNEKE, B. 51, 158). — Prismen (aus Wasser).
Zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen von etwa 230° an und schmilzt
unscharf bei 250—255°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser
und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit Per-
manganat in alk. Lösung Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4). Geht beim Kochen mit Acetan-
hydrid in [2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-anhydrid (Syst. No. 4298) über. 

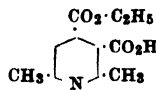
3. Dicarbonsäuren $C_8H_6O_4N_2$.

**1. 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4), 2.6-Di-
methyl-cincho-meronsäure, α,α' -Lutidin- β,γ -dicarbonsäure** $C_8H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Verseifung des Diäthylesters
(S. 536) mit wäbr. Natronlauge oder mit alkoh. Kalilauge (MUMM, HÜNEKE,
B. 50, 1575, 1577). — Prismen (aus Wasser). F: ca. 275° (Zers.) im geschlossenen Röhrchen.
Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Sehr leicht löslich
in Salzsäure und Natronlauge. — Gibt bei der Sublimation unter vermindertem Druck oder
beim Erhitzen mit Acetanhydrid [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-anhydrid (Syst.
No. 4298) (M., H., B. 50, 1577). Liefert bei der Oxydation mit 2 Mol Permanganat in verd.
Kalilauge 2-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.6) und geringere Mengen 6-Methyl-pyridin-
tricarbonsäure-(2.3.4), mit 4 Mol Permanganat in verd. Kalilauge Pyridin-tetracarbonsäure-
(2.3.4.6) (M., H., B. 51, 155, 160). Bei der Destillation des Kaliumsalzes mit gelöchtem
Kalk entsteht 2.6-Dimethyl-pyridin (M., H., B. 50, 1578). Das Ammoniumsalz gibt beim Er-
hitzen auf 230° [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)]-imid (Syst. No. 3591) (M., H., B.
50, 1581). — $K_2C_8H_6O_4N_2 + 2H_2O(?)$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser,
unlöslich in absol. Alkohol (M., H., B. 50, 1577). 

2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4)-äthylester-(3)
 $C_{11}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Verseifung des Diäthyl-
esters mit siedender konzentrierter Salzsäure oder besser mit 1 Mol alko-
holischer Kalilauge in der Kälte (MUMM, HÜNEKE, B. 50, 1579; vgl. dazu 

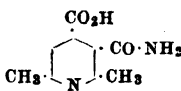
WEGSCHEIDER, B. 51, 1478). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 161° (unter geringer Zersetzung); schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Aceton und Benzol, leicht in Alkohol und Wasser (M., H.).

2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)-äthylester-(4) $C_{11}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Auflösen von [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)]-anhydrid in kaltem absolutem Alkohol (MUMM, HÜNEKE, B. 50, 1580; vgl. dazu WEGSCHEIDER, B. 51, 1478). — Prismen (aus Essigester). F: 151° (unter geringer Zersetzung); leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin (M., H.).

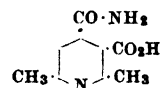


2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)-diäthylester $C_{15}H_{17}O_4N = NC_5H(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus je 1 Mol β -Amino-crotonsäureäthylester und Acetonoxalester in der Kälte (MUMM, HÜNEKE, B. 50, 1573). — Krystalle. F: 16°. Kp₁₂: 163°; siedet unter gewöhnlichem Druck unter Zersetzung bei ca. 270°. — $C_{15}H_{17}O_4N + HCl$. Tafeln (aus Essigester). F: 121°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. — Pikrat $C_{15}H_{17}O_4N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Ligroin.

2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)-amid-(3) $C_9H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)]-imid (Syst. No. 3591) durch Einw. von etwas mehr als 1 Mol 4 n-Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (MUMM, HÜNEKE, B. 50, 1582). — Blätter mit 2 H₂O (aus Wasser). F: ca. 210° (Zers.) bei sehr raschem Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Geht beim Erhitzen auf 200—210° in [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)]-imid über.

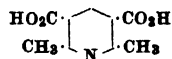


2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)-amid-(4) $C_9H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)]-anhydrid in Benzol (MUMM, HÜNEKE, B. 50, 1583). — Nadeln oder Tafeln mit 2 H₂O (aus Wasser). F: 115°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)]-imid über.



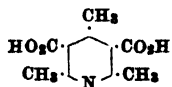
2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)-diamid $C_9H_{11}O_3N_3 = NC_5H(CH_3)_2(CO \cdot NH_2)_2$. B. Durch Erhitzen des Diäthylesters mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120° (MUMM, HÜNEKE, B. 50, 1581). Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)]-imid (M., H., B. 50, 1582). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 220° (Zers.) bei sehr raschem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Geht beim Erhitzen in [2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.4)]-imid über.

2. 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.5), α, α' -Lutidin- β, β' -dicarbonensäure $C_9H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.



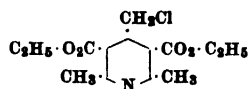
Diäthylester $C_{13}H_{17}O_4N = NC_5H(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (S. 163). B. Beim Kochen von β -Amino-crotonsäureäthylester mit 1 Tl. Methylenjodid und 1 Tl. Pyridin in Alkohol (BENARY, B. 46, 1376). Aus 2.6-Dimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonensäure-(3.5)-diäthylester beim Belichten einer Lösung in Benzol und etwas Eisessig (H. MEYER, HOFMANN, M. 30, 127), beim Erhitzen mit einem Gemisch von 20%iger Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (AMOS, Dissert. [Heidelberg 1902], S. 7; M., TROPSCH, M. 35, 208) und bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Methanol (SKRAUP, A. 419, 57). Entsteht auch bei tagelangem Kochen von 2.6-Dimethyl-4-benzyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonensäure-(3.5)-diäthylester mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (SK., A. 419, 60). — F: 72° (SK., A. 419, 57), 73° (B.).

4. 2.4.6-Trimethyl-pyridin-dicarbonensäure-(3.5), Kollidin-dicarbonensäure-(3.5) $C_{10}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



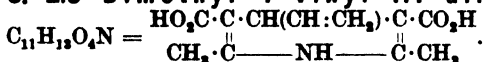
Diäthylester $C_{14}H_{19}O_4N = NC_5H(CH_3)_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (S. 165). B. Aus 2.4.6-Trimethyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonensäure-(3.5)-diäthylester bei der Einw. von Sauerstoff auf die wäsr. Suspension im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, R. A. L. [5] 21 I, 621; B. 45, 1845), von Chromtrioxyd in Eisessig (SKRAUP, A. 419, 62), von Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem Methanol (SK., A. 419, 49) und von Benzophenon in Benzol im Sonnenlicht (C. SI., R. A. L. [5] 20 I, 883; B. 44, 1561). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, v. ENGELHARDT, Ph. Ch. 74, 60. — $2C_{14}H_{19}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 181° (C. SI., B. 44, 1562). — Pikrat $C_{14}H_{19}O_4N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 164° (C. SI., B. 44, 1562; 45, 1845; R. A. L. [5] 21 I, 621).

2.6-Dimethyl-4-chlormethyl-pyridin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester, 4¹-Chlor-kollidin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester $C_{14}H_{19}O_4NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4¹-Chlor-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester mit Salpetersäure (D: 1,17) (BENARY, *B.* 44, 490). — Nicht völlig rein erhalten. Kp_{10} : 197—198° (*B.* 44, 491). — Gibt beim Kochen mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge und Ansäuern der Lösung das Lacton der 4¹-Oxy-kollidin-dicarbonssäure-(3.5) (Syst. No. 4330) (*B.*, *B.* 51, 570). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100—110° den Äthylester des Lactams der 4¹-Amino-kollidin-dicarbonssäure-(3.5) (Syst. No. 3696) (*B.*, *B.* 51, 570).



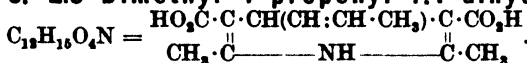
2.6-Dimethyl-4-jodmethyl-pyridin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester, 4¹-Jodkollidin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester $C_{14}H_{19}O_4NI$, Formel I. *B.* Aus 4¹-Chlor-kollidin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester und Natriumjodid in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur (BENARY, *B.* 44, 492). I. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot \begin{array}{c} CH_2I \\ | \\ CH_2 \cdot N \cdot CH_2 \end{array} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ II. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot \begin{array}{c} H_3C \cdot 8 \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot N \cdot CH_2 \end{array} \cdot CO$ — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 77° bis 78° (*B.*, *B.* 44, 492). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. — Gibt bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd 2.4.6-Trimethyl-pyridin (*B.*, *B.* 44, 492). Gibt mit Kaliumhydrosulfid in kalter wäbrig-alkoholischer Lösung den Äthylester des Lactons der 4¹-Mercapto-kollidin-dicarbonssäure-(3.5) (Formel II; Syst. No. 4330) (*B.*, *B.* 51, 572). Liefert mit Kaliumcyanid in siedendem Alkohol 4¹-Cyan-kollidin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester (S. 543) (*B.*, *B.* 51, 573).

5. 2.6-Dimethyl-4-vinyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonssäure-(3.5)



Diäthylester $C_{15}H_{21}O_4N = NC_2H_5(CH:CH \cdot CH_3)(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Acetessigester, Acrolein und Ammoniak (GRISCHKIEWITSCH-TROCHIMOWSKI, PAWLOWSKAJA, *Ж.* 45, 945; *C.* 1913 II, 2107). — F: 86—87°.

6. 2.6-Dimethyl-4-propenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbonssäure-(3.5)



Diäthylester $C_{15}H_{21}O_4N = NC_2H_5(CH:CH \cdot CH_3)(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2 Mol Acetessigester, 1 Mol Crotonaldehyd und 1 Mol Ammoniak in Alkohol in der Kälte (GRISCHKIEWITSCH-TROCHIMOWSKI, *Ж.* 42, 1378; *C.* 1911 I, 637; G.-T., PAWLOWSKAJA, *Ж.* 45, 937; *C.* 1913 II, 2107). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145—145,5°; löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser (G.-T., P.). — Wird durch Stickoxyde in Alkohol zu 2.6-Dimethyl-4-propenyl-pyridin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester oxydiert (G.-T., P.).

5. Dicarbonssäuren $C_nH_{2n-11}O_4N$.

1. Indolin-dicarbonssäure-(2.2) $C_{10}H_9O_4N = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ NH \end{array} \cdot C(CO_2H)_2$.

Indolin-dicarbonssäure-(2.2)-mononitril, 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2) $C_{10}H_9O_3N_2 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ NH \end{array} \cdot C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro- α -cyan-zimtsäure mit Zinkstaub und Essigsäure bei 80° (HELLER, WUNDERLICH, *B.* 47, 1626). Durch Erwärmen von 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid mit verd. Natronlauge (H., W.). In mäßiger Ausbeute aus 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2) beim Erwärmen mit verd. Chromschwefelsäure (H., W.). Bei der Reduktion von 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid mit Zinkstaub und verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (H., W.). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt nicht bis 290°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure.

Indolin-dicarbonssäure-(2.2)-amid-nitril, 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid $C_{10}H_9ON_2 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ NH \end{array} \cdot C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid bei der Reduktion von 2-Nitro- α -cyan-zimtsäureamid mit Zinkstaub und konz. Essigsäure bei 60° (H., W., *B.* 47, 1623). Aus 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid bei der

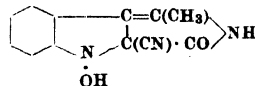
Reduktion mit Zinkstaub und verdünntem wäßrigem Ammoniak bei 80° und (neben anderen Produkten) bei der Behandlung mit verd. Chromschwefelsäure bei 40° (H., W., B. 47, 1619, 1624). — Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 237—238°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, sehr schwer in Benzol und Ligroin. Reagiert alkalisch. — Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine auf 60° erwärmte wäßr. Lösung entsteht 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-amid. — $C_{10}H_8ON_3 + H_2CrO_4$. Hellgelbe hygroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 295°.

1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2) $C_{10}H_8O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(OH) \end{smallmatrix} C(CN) \cdot CO_2H$. B.

Durch Reduktion von 2-Nitro- α -cyan-zimtsäure mit Zinkstaub und Essigsäure bei 25° (H., W., B. 47, 1626). Durch Verseifung von 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid mit heißer 50%iger Kalilauge oder mit 23%iger Salzsäure im Rohr bei 220° (H., W., B. 47, 1625). — Gelbe Nadeln (aus Natriumacetat-Lösung). Verändert sich nicht bis 295°; sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in heißen verdünnten Mineralsäuren (H., W., B. 47, 1625). — Gibt beim Behandeln mit verd. Chromschwefelsäure bei 40° 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2) (H., W., B. 47, 1626). — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine schwache blaugrüne Färbung, mit FEHLINGScher Lösung einen grünen Niederschlag (H., W., B. 47, 1625). — $C_{10}H_8O_3N_2 + HCl$. Farblose Nadeln. Wird durch Wasser unter Gelbfärbung hydrolysiert (H., W., B. 47, 2889 Anm. 2).

1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid $C_{10}H_8O_2N_3 =$

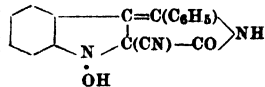
$C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(OH) \end{smallmatrix} C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Neben 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid bei der Reduktion von 2-Nitro- α -cyan-zimtsäureamid mit Zinkstaub und konz. Essigsäure bei 60° (H., W., B. 47, 1622). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 290°. Löslich in kaltem Eisessig und in heißem Nitrobenzol, schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Benzol, Äther und Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit verd. Chromschwefelsäure bei 40° 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak bei 80° 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid, bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Natronlauge 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2), bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Essigsäure auf dem Wasserbad eine Verbindung $C_{10}H_{13}O_3N_3$ (s. u.). Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3696). — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine blaue Färbung, mit FEHLINGScher Lösung eine grüne Färbung. — $C_{10}H_{13}O_3N_3 + HCl$. Farblose Krystalle (aus Salzsäure). Schwer löslich in Alkohol. Wird durch Wasser hydrolysiert.



Verbindung $C_{10}H_{13}O_3N_3$. B. Durch Reduktion von 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbad (H., W., B. 47, 1624). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 200—210°. Sehr schwer löslich. — $C_{10}H_{13}O_3N_3 + HCl$. Prismen.

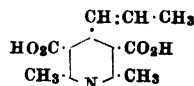
1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-benzoylamid $C_{17}H_{13}O_3N_3 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(OH) \end{smallmatrix} C(CN) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 1-Oxy-2-cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid und Benzoylchlorid in Pyridin (H., W., B. 47, 1627). — Farblose Blättchen (aus Eisessig + Benzol), gelbe Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei 210° unter Braunfärbung, verändert sich nicht bei höherem Erhitzen. Sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, löslich in Essigester und Xylol. — Geht beim Behandeln mit verd. Natronlauge oder Soda-Lösung in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3696) über. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine dunkelrote Färbung.



2. 2,6-Dimethyl-4-propenyl-pyridin-dicarbon-

säure-(3.5) $C_{15}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit siedender alkoholischer Kalilauge (GRISCHKIEWITSCH-TROCHIMOWSKI, PAWLOWSKAJA, ZK. 45, 941; C. 1913 II, 2107). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 205° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Bei der Destillation des Kaliumsalzes mit gelöschem Kalk entstehen 2,4,6-Tri-methyl-pyridin und Acetylen. — $Ag_2C_{12}H_{11}O_4N$. Amorph. — $C_{15}H_{13}O_4N + HCl$. Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 220° (Zers.). — $2C_{15}H_{13}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 225° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Äther.



Diäthylester $C_{15}H_{21}O_4N = NC_5(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$. B. Durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Lösung von 2,6-Dimethyl-4-propenyl-1,4-dihydro-pyridin-dicarbon-säure-(3.5)-diäthylester (G.-T., P., ZK. 45, 939; C. 1913 II, 2107; vgl. G.-T., ZK. 42,

1378; C. 1911 I, 637). — $K_{P_{21}}$: 208—209°. D_{20}^{25} : 1,0762. n_D^{25} : 1,5065. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_{16}H_{21}O_4N + HI$. Prismen. F: 137—140° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — $C_{16}H_{21}O_4N + HNO_3$. Prismen (aus Äther). F: 85,5°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Wasser, schwer löslich in Chloroform und Äther. — $2C_{16}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 177,5° bis 178°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

6. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$.

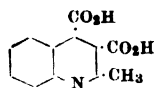
Indol-carbonsäure-(2)-essigsäure-(3) $C_{11}H_9O_4N$,  s. nebenstehende Formel.

Diäthylester $C_{15}H_{17}O_4N = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \diagup (CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \\ NH \\ \diagdown \end{array} \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 1-Phenyl-6-oxo-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin-carbonsäure-(3) (WISLIZENUS, WALDMÜLLER, B. 44, 1572). — Blättchen. F: 83—84°.

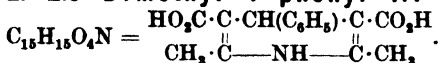
7. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$.

1. 2-Methyl-chinolin-dicarbonsäure-(3,4), Chinaldin-dicarbonsäure-(3,4) $C_{12}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

Diäthylester $C_{16}H_{17}O_4N = NC_6H_4(CH_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Durch Erhitzen von in Natronlauge gelöster 2-Methyl-chinolin-dicarbonsäure-(3,4) (*Hptw.*, S. 171) mit Äthylbromid auf 110—115° unter Druck (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 275963; C. 1914 II, 182; *Frdl.* 11, 973). — F: 88—89°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol.

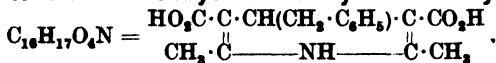


2. 2,6-Dimethyl-4-phenyl-1,4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3,5)



Diäthylester $C_{15}H_{23}O_4N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH_3 \cdot \underset{\text{||}}{C} - NH - \underset{\text{||}}{C} \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 172). Gibt bei 100-stündigem Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Methanol 2,6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(3,5)-diäthylester (SKRAUP, A. 419, 58).

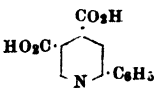
3. 2,6-Dimethyl-4-benzyl-1,4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3,5)



Diäthylester $C_{20}H_{25}O_4N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH_3 \cdot \underset{\text{||}}{C} - NH - \underset{\text{||}}{C} \cdot CH_3 \end{array}$ (S. 173). Gibt bei 5-tägigem Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Methanol 2,6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3,5)-diäthylester und harzige Produkte (SKRAUP, A. 419, 60).

8. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_4N$.

1. 2-Phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(4,5), 6-Phenyl-eincheronersäure $C_{13}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim

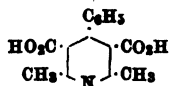


Kochen von 6-Phenyl-pyridin-tricarbonsäure-(2,3,4) mit Eisessig und Acetanhydrid (BOJNM, BOURNOT, B. 48, 1573). — Gelbliche Nadeln und Prismen (aus Wasser). F: 248—250°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol. — $KC_{13}H_9O_4N + C_{13}H_9O_4N$. Nadeln. Zersetzt sich bei 279°. — $Ag_2C_{13}H_9O_4N$. Krystalle. Schwer löslich.

Dimethylester $C_{15}H_{13}O_4N = NC_6H_5(C_6H_5)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Phenyl-pyridin-dicarbonssäure-(4.5) beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff (BOKHM, BOURNOT, *B.* 48, 1574). — Plättchen (aus Chloroform). *F.*: 74°.

2. 2,6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-dicarbonssäure-(3.5)

$C_{15}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



Diäthylester $C_{19}H_{21}O_4N = NC_6H_5(CH_2)_2(C_6H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (*S.* 176).

B. In mäßiger Ausbeute bei 100-stündigem Kochen von 2,6-Dimethyl-

4-phenyl-1,4-dihydro-pyridin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester mit Hydroxylaminhydrochlorid in Methanol (SKRAUP, *A.* 419, 59). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 148—149°.

9. Dicarbonssäuren $C_nH_{2n-19}O_4N$.

Carbazol-dicarbonssäure-(1.x) $C_{14}H_9O_4N = NC_{12}H_7(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Carbazol-kalium mit Kohlendioxyd unter Druck auf 240—250° oder besser auf 270° (Höchstler Farbw., D. R. P. 263150; *C.* 1913 II, 730; *Frdl.* 11, 169). — Pulver. Schmilzt oberhalb 340° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich oder unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln sowie in verd. Säuren; löslich in konz. Schwefelsäure, sehr leicht löslich in Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak.

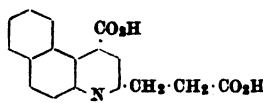
Dichlorid $C_{14}H_7O_4NCl_2 = NC_{12}H_7(COCl)_2$. *B.* Aus Carbazol-dicarbonssäure-(1.x) und Phosphorpentachlorid (H. F., D. R. P. 263150; *C.* 1913 II, 730; *Frdl.* 11, 169). — *F.*: 242°.

10. Dicarbonssäuren $C_nH_{2n-21}O_4N$.

5,6-Benzo-chinolin-carbonsäure-(4)-[β-propion-

säure]-(2) $C_{17}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Succinaldehydsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 234), Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung (CARRIÈRE, *C. r.* 154, 1175).

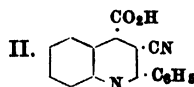
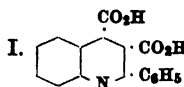
— Gelbliche Krystalle. Schmilzt oberhalb 250°.



11. Dicarbonssäuren $C_nH_{2n-23}O_4N$.

1. 2-Phenyl-chinolin-dicarbonssäure-(3.4)

$C_{17}H_{11}O_4N$, Formel I.



2-Phenyl-chinolin-dicarbonssäure-(3.4)-nitril-(3), 2-Phenyl-3-cyan-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Phenyl-3-cyan-cinchoninsäure $C_{17}H_{10}O_4N_2$, Formel II. *B.* In geringer

Menge aus Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) und Isatinsäure bei Gegenwart von Zinkchlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 23). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 267—268°.

2. Dicarbonssäuren $C_{16}H_{13}O_4N$.

1. 2,5-Diphenyl-pyrrol-dicarbonssäure-(3.4) $C_{16}H_{13}O_4N =$

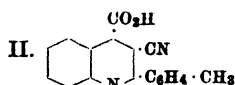
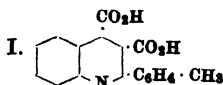


Monoäthylester $C_{20}H_{17}O_4N =$ *Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, Bl. [4] 19, 181.*

Diäthylester $C_{22}H_{21}O_4N =$ (*S.* 179). *Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kalilauge bei 50°: KORSCHUN, Bl. [4] 19, 179; K., GOUNDER, Bl. [4] 19, 384.*

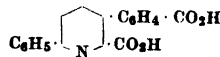
**2. 2-p-Tolyl-chinolin-dicarbon-
säure-(3.4)** $C_{19}H_{13}O_4N$, Formel I.

**2-p-Tolyl-chinolin-dicarbon-
säure-(3.4)-nitril-(3), 2-p-Tolyl-3-cyan-chino-
lin-carbonsäure-(4), 2-p-Tolyl-3-cyan-cinchoninsäure** $C_{19}H_{13}O_4N_2$, Formel II. *B.* In geringer Menge aus p-Toluacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 334) und Isatinsäure bei Gegenwart von Zinkchlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 23, 24). — Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 215°.



12. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_4N$.

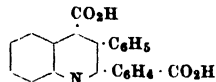
**6-Phenyl-3-[2-carboxy-phenyl]-pyridin-carbon-
säure-(2)** $C_{19}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxy-



dation von 2-Phenyl-5,6-benzo-chinolin mit Permanganat in siedendem Aceton (CRUSA, BUOGO, *R. A. L.* [5] 23 II, 265; C., *G.* 46 I, 139). — Krystalle mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). Schmelzpunkt der benzolfreien Substanz: 198°. Löslich in Säuren und Alkalien.

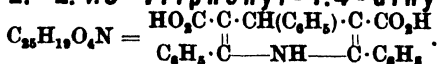
13. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-31}O_4N$.

**1. 3-Phenyl-2-[2-carboxy-phenyl]-chinolin-carbon-
säure-(4), 3-Phenyl-2-[2-carboxy-phenyl]-cin-**



choninsäure $C_{25}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isatin und 3-Benzal-phthalid in siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 249765; C. 1912 II, 653; *Frdl.* 11, 968). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 78°.

**2. 2.4.6-Triphenyl-1.4-dihydro-pyridin-dicarbon-
säure-(3.5)**



**4-Phenyl-2.6-bis-[2-chlor-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbon-
säure-(3.5)-dinitril, 4-Phenyl-2.6-bis-[2-chlor-phenyl]-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin**

$C_{25}H_{13}N_2Cl_2 = \begin{array}{c} NC \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \cdot CN \\ C_6H_4Cl \cdot \overset{\overset{|}{C}}{\underset{\underset{|}{C}}{C}} \cdot NH \cdot \overset{\overset{|}{C}}{\underset{\underset{|}{C}}{C}} \cdot C_6H_4Cl \end{array}$ *B.* Durch Behandlung von 2 Mol 2-Chlorbenzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 323) mit 1 Mol Benzaldehyd und 1 Mol alkoh. Salzsäure (v. MEYER, *J. pr.* [2] 92, 181). Krystalle (aus Alkohol). F: 260°.

**4-Phenyl-2.6-bis-[3-chlor-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbon-
säure-(3.5)-dinitril, 4-Phenyl-2.6-bis-[3-chlor-phenyl]-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin**

$C_{25}H_{13}N_2Cl_2 = \begin{array}{c} NC \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \cdot CN \\ C_6H_4Cl \cdot \overset{\overset{|}{C}}{\underset{\underset{|}{C}}{C}} \cdot NH \cdot \overset{\overset{|}{C}}{\underset{\underset{|}{C}}{C}} \cdot C_6H_4Cl \end{array}$ *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. MEYER, *J. pr.* [2] 92, 183). — Nadeln. F: 248°.

**4-Phenyl-2.6-bis-[4-chlor-phenyl]-1.4-dihydro-pyridin-dicarbon-
säure-(3.5)-dinitril, 4-Phenyl-2.6-bis-[4-chlor-phenyl]-3.5-dicyan-1.4-dihydro-pyridin**

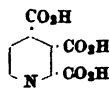
$C_{25}H_{13}N_2Cl_2 = \begin{array}{c} NC \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \cdot CN \\ C_6H_4Cl \cdot \overset{\overset{|}{C}}{\underset{\underset{|}{C}}{C}} \cdot NH \cdot \overset{\overset{|}{C}}{\underset{\underset{|}{C}}{C}} \cdot C_6H_4Cl \end{array}$ *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (v. MEYER, *J. pr.* [2] 92, 182). — Nadeln. F: 233°.

C. Tricarbonsäuren.

1. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_6N$.

1. Tricarbonsäuren $C_8H_5O_6N$.

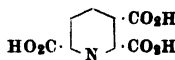
**1. Pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4), Pyridin- α,β,γ -tricarbon-
säure, α -Carbocinchomeronsäure** $C_8H_5O_6N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 182). *B.* (Bei der Oxydation von 2.3.4-Trimethyl-pyridin ... (GUARUSCHI, C. 1900 I, 1161); ECKERT, LORIA, *M.* 38, 244). Durch Oxydation von 2-Methyl-



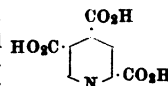
pyridin-dicarbonssäure-(3.4) mit alkal. Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (MUMM, HÜNEKE, B. 51, 159). — Blättchen mit $1\frac{1}{2}$ H₂O (aus verd. Schwefelsäure). F: 249° (Zers.) (M., H.).

Trimethylester C₁₁H₁₁O₆N = NC₅H₄(CO₂·CH₃)₃ (S. 183). B. Aus Pyridin-tricarbonssäure-(2.3.4) und Diazomethan in Äther (ECKERT, LORIA, M. 38, 244). — Nadeln (aus Methanol). F: 101—102°. Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwer in Petroläther.

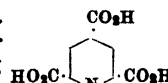
2. **Pyridin-tricarbonssäure-(2.3.6)**, **Pyridin- α,β,α' -tricarbonssäure** C₇H₅O₆N, s. nebenstehende Formel (S. 185). B. Bei der Oxydation von 2.3.6-Trimethyl-pyridin mit Permanganat (ECKERT, LORIA, M. 38, 241).



3. **Pyridin-tricarbonssäure-(2.4.5)**, **Pyridin- α,γ,β' -tricarbonssäure**, **Berberonsäure** C₈H₅O₆N, s. nebenstehende Formel (S. 185). B. Beim Kochen von Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.4.6) mit Eisessig (MUMM, HÜNEKE, B. 51, 162). — Krystallographische Beschreibung: JOHNSON, B. 51, 164. Ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Äther und Benzol.



4. **Pyridin-tricarbonssäure-(2.4.6)**, **Pyridin- α,γ,α' -tricarbonssäure** C₈H₅O₆N, s. nebenstehende Formel (S. 185). B. Bei der Oxydation von 2-Methyl-4.6-diäthyl-pyridin mit Permanganat-Lösung (ECKERT, LORIA, M. 38, 232).

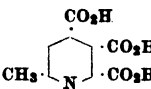


Trimethylester C₁₁H₁₁O₆N = NC₅H₄(CO₂·CH₃)₃. B. Aus Pyridin-tricarbonssäure-(2.4.6) und methylalkoholischer Salzsäure (E., L., M. 38, 246). — Nadeln (aus Methanol). F: 154,5°. Schmeckt bitter.

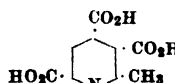
2. Tricarbonsäuren C₈H₇O₆N.

1. **6-Methyl-pyridin-tricarbonssäure-(2.3.4)**, **α -Picolin- γ,α',β' -tricarbonssäure** C₈H₇O₆N, s. nebenstehende Formel (S. 186). B.

Neben überwiegenden Mengen 2-Methyl-pyridin-tricarbonssäure-(3.4.6) bei der Oxydation von 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonssäure-(3.4) mit 2 Mol Permanganat in verd. Kalilauge (MUMM, HÜNEKE, B. 51, 157). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Färbt sich von ca. 210° an gelb, bei weiterem Erhitzen bis auf 280° dunkelbraun bis schwarz, ohne zu schmelzen oder aufzuschäumen. — Cu₃(C₈H₄O₆N)₂ + 5 H₂O. In kaltem Wasser schwerer löslich als in heißem.

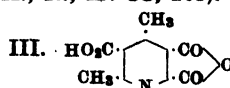
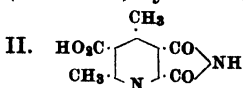
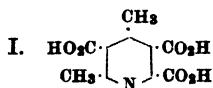


2. **2-Methyl-pyridin-tricarbonssäure-(3.4.6)**, **6-Methyl-berberonsäure**, **α -Picolin- β,γ,α' -tricarbonssäure** C₈H₇O₆N, s. nebenstehende Formel. B. Neben geringeren Mengen 6-Methyl-pyridin-tricarbonssäure-(2.3.4) bei der Oxydation von 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonssäure-(3.4) mit 2 Mol Permanganat in verd. Kalilauge (MUMM, HÜNEKE, B. 51, 155). — Prismen oder Tafeln mit 3 H₂O (aus Wasser). Gibt 2 $\frac{1}{2}$ Mol Wasser im Vakuum über Schwefelsäure ab, den Rest erst beim Erhitzen. Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung: 226° (Zers.) im geschlossenen Röhrchen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Gibt bei der Sublimation im Vakuum bei 230° [2-Methyl-pyridin-dicarbonssäure-(3.4)]-anhydrid. Liefert bei mehrtägigem Kochen mit Eisessig 2-Methyl-pyridin-dicarbonssäure-(3.4). — Gibt in konzentrierter wäßriger Lösung mit Ferroammoniumsulfat erst eine dunkelrote Färbung, dann einen dunkelroten Niederschlag. Gibt mit Kupferacetat-Lösung in der Wärme einen blaugrünen Niederschlag, der beim Abkühlen in Lösung geht.



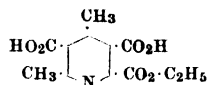
3. Tricarbonsäuren C₁₀H₉O₆N.

1. **4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonssäure-(2.3.5)**, **α,γ -Lutidin- β,α',β' -tricarbonssäure** C₁₀H₉O₆N, Formel I (S. 187). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: KIRPAL, REIMANN, M. 38, 262. — Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 160—170° entsteht das Imid (Formel II; Syst. No. 3697) (K., R., M. 38, 263). Liefert

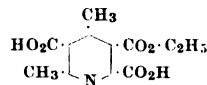


beim Verestern mit alkoh. Salzsäure 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonssäure-(2.3.5)-äthylester-(2); beim Erhitzen mit überschüssigem absolutem Alkohol auf 100° entstehen daneben geringe Mengen 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonssäure-(2.3.5)-äthylester-(3) (K., R., M. 38, 249, 251). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid das Anhydrid (Formel III; Syst. No. 4330) (K., R., M. 38, 255).

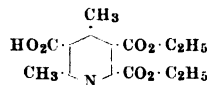
4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(2)
 $C_{11}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel. B. Neben geringeren Mengen 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(3) beim Erhitzen von 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) mit überschüssigem absolutem Alkohol auf 100° (K., R., M. 38, 251) und beim Behandeln von [4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)]-2.3-anhydrid (Syst. No. 4330) mit absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (K., R., M. 38, 256). Entsteht als einziges Reaktionsprodukt beim Verestern von 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5) mit alkoh. Salzsäure (K., R., M. 38, 249). — Prismen mit 2 H₂O (aus Wasser). F: 100°. Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: K., R., M. 38, 259. — Wird durch siedendes Wasser ziemlich rasch verseift (K., R., M. 38, 257).



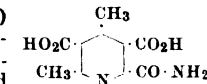
4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(3)
 $C_{11}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel. B. s. im vorangehenden Artikel. — Prismen mit 2 H₂O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 80°, wasserfrei bei 170° (Zers.) (K., R., M. 38, 257). Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: K., R., M. 38, 259. — Wird durch siedendes Wasser nur langsam verseift.



4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-diäthylester-(2.3) $C_{14}H_{17}O_6N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(3) beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (K., R., M. 38, 258). — Prismen oder Tafeln mit 1 H₂O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 107°. Starke Säure; elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: K., R., M. 38, 262.

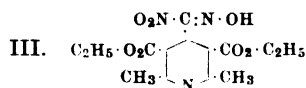
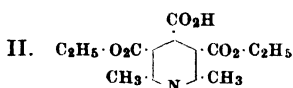
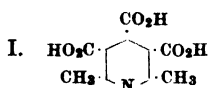


4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-amid-(2)
 $C_{10}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von kaltem konzentriertem Ammoniak auf 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-äthylester-(2) (K., R., M. 38, 253). — Prismen. F: 240° (Zers.). — Wird beim Kochen mit Wasser leicht verseift. Gibt mit alkal. Natriumhypobromit-Lösung 6-Amino-2.4-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5).



2. 2.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5), α,α' -Lutidin- β,γ,β' -tricarbonsäure $C_{10}H_9O_6N$, Formel I.

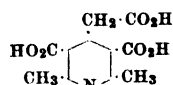
2.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5)-diäthylester-(3.5) $C_{14}H_{17}O_6N$, Formel II. B. Aus der nachfolgenden Verbindung beim Kochen mit sehr verd. Salpetersäure.



säure (BENARY, B. 44, 491, 492). In geringer Menge beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Lösung von 4¹-Chlor-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (B., B. 44, 492). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Äther und kaltem Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren.

2.6-Dimethyl-4-(nitro-oximino-methyl)-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester („ α,α' -Lutidinindicarbonsäureäthylester- γ -methylnitrolsäure“) $C_{14}H_{17}O_7N_3$, Formel III. B. Neben 4¹-Chlor-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester beim Behandeln von 4¹-Chlor-1.4-dihydro-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit Salpetersäure (D: 1,17) (BENARY, B. 44, 491). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 110°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Gibt beim Kochen mit sehr verd. Salpetersäure 2.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(3.4.5)-diäthylester-(3.5).

4. 2.6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-essigsäure-(4) $C_{11}H_{11}O_6N$, s. nebenstehende Formel.

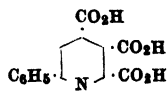


[2.6-Dimethyl-3.5-dicarbäthoxy-pyridyl-(4)]-essigsäurenitril, 4¹-Cyan-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester $C_{11}H_{11}O_6N_2 = NC_2(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Aus 4¹-Jod-kollidin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester und Kaliumcyanid in siedendem Alkohol (BENARY, B. 51, 573). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66° bis 67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Petroläther. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Verharzt beim Kochen mit konz. Salzsäure.

2. Tricarbonsäuren $C_n H_{2n-19} O_6 N$.

6-Phenyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.4), α' -Phenyl-pyridin- α,β,γ -tricarbonsäure $C_{14}H_9O_6N$, s. nebenstehende Formel.

B. Bei der Oxydation von 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Permanganat in siedender verdünnter Kalilauge (BOEHM, BOURNOT, B. 48, 1572). — Prismen oder Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei 183—185° unter Bildung von 2-Phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(4.5). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Geht beim Kochen mit Eisessig und Acetanhydrid in 2-Phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(4.5) über. — Gibt in wäBr. Lösung mit Ferrosulfat eine rote Färbung. — $KC_{14}H_9O_6N + C_{14}H_9O_6N + 3\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln und Prismen (aus Wasser). — $Ag_3C_{14}H_9O_6N + H_2O$. Amorph. Fast unlöslich in Wasser.

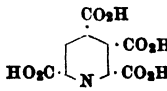


D. Tetracarbonsäuren.

Tetracarbonsäuren $C_9H_5O_8N$.

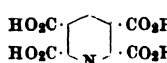
1. *Pyridin-tetracarbonsäure*-(2.3.4.6), *Pyridin- $\alpha,\beta,\gamma,\alpha'$ -tetracarbonsäure* $C_9H_5O_8N$, s. nebenstehende Formel (S. 189). B.

Durch Oxydation von 2,6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.4) mit 4 Mol Permanganat in heißer verdünnter Kalilauge (MUMM, HÜNEKE, B. 51, 160). — Tafeln, Nadeln oder Prismen mit 3 H_2O (aus Wasser). Das Krystallwasser entweicht größtenteils bei 100°, wird aber erst bei sehr langem Erhitzen auf 115° vollständig abgegeben. Die bei 115° getrocknete Verbindung schmilzt bei 235° (unkorr.); die bei 100° getrocknete schäumt im auf 180° vorgewärmten Bad bei 192° auf. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Methanol und Alkohol, schwerer in Essigester und Aceton, sehr schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. — Verliert Kohlensäure von ca. 120° an. Liefert beim Kochen mit Eisessig Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.5). — Gibt in konzentrierter wäBriger Lösung mit Ferroammoniumsulfat eine tief violette Färbung, nach einiger Zeit einen violetten Niederschlag.



2. *Pyridin-tetracarbonsäure*-(2.3.5.6), *Pyridin- $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -tetracarbonsäure* $C_9H_5O_8N$, s. nebenstehende Formel (S. 189). B.

Zur Bildung durch Oxydation von 2,6-Dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) vgl. H. MEYER, TROPSCH, M. 35, 209.

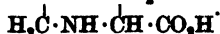


E. Oxy-carbonsäuren.

1. Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-1} O_3 N$.

4-Oxy-pyrrolidin-carbonsäure-(2), 4-Oxy-prolin $C_5H_7O_3N =$
 $HO-HC-CH_2-$

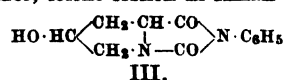
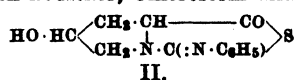
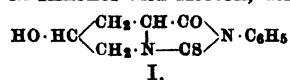


a) *a-[4-Oxy-prolin]* $C_5H_7O_3N = HNC_4H_6(OH) \cdot CO_2H$.

α) *Inaktive Form, dl-a-[4-Oxy-prolin]* $C_5H_7O_3N = HNC_4H_6(OH) \cdot CO_2H$ (S. 190). B. dl-a-[4-Oxy-prolin] entsteht neben dl-b-[4-Oxy-prolin] beim Behandeln der beiden Formen des α,β -Dichlor- γ -valerolactons (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 131) mit wäBrig-alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur (LEUCHS, GIUA, BREWSTER, B. 45, 1908; L., BR., B. 46, 988; L., BORMANN, B. 52, 2090). Entsteht beim Kochen von dl-a-[4-Benzoyloxy-prolin] mit Barytwasser (HAMMARSTEN, C. 1916 II, 1144). — F: 261—262° (MACQUENNEscher Block) (H.). Spaltung in die opt.-akt. Komponenten s. bei 1-Anilinoformyl-d-a-[4-oxyprolin]. — $Cu(C_5H_7O_3N)_2 + 4H_2O$. Löst sich in 20—30 Tln. siedendem Wasser (L., G., BR.). Geht beim Kochen mit Wasser in ein violettes, wasserfreies Kupfersalz über, das in Wasser sehr schwer löslich ist (ca. 1:600) (L., G., BR.); auf dieses wasserfreie Salz bezieht sich die Löslichkeitsangabe von L. (B. 38, 1940).

O-Benzoyl-dl-a-[4-oxy-prolin] $C_{13}H_{13}O_4N = HNC_6H_5(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Beim Kochen von inakt. γ -Dibrom- α -benzamino-n-valeriansäure (Bd. IX, S. 113) mit überschüssigem Bariumcarbonat in wäßrig-alkoholischer Lösung (HAMMARSTEN, C. 1916 II, 1144). — Sehr bitter schmeckende Nadeln (aus Alkohol). F: 158—161° (MAQUENNEScher Block). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, löslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther. — Beim Kochen mit Barytwasser entsteht dl-a-[4-Oxy-prolin].

1-Anilinothioformyl-dl-a-[4-oxy-prolin] $C_{13}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NC_6H_5(OH) \cdot CO_2H$. B. Man schüttelt eine Lösung von dl-a-[4-Oxy-prolin] in 1n-Alkalilauge mit Phenylsenföhl (LEUCHS, BORMANN, B. 52, 2096). — Krystalle. F: 147—149°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol; leicht löslich in Alkali-



dicarbonat-Lösung. — Geht beim Erwärmen auf 65°, beim Umlösen aus heißem Wasser oder besser beim Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbad in das entsprechende Anhydrid $C_{13}H_{11}O_3N_2S$ (Formel I oder II) (Syst. No. 3636) über.

β) **Rechtsdrehende Form, d-a-[4-Oxy-prolin]** $C_6H_5O_3N = HNC_6H_5(OH) \cdot CO_2H$. B. Beim Erwärmen von 1-Anilinoformyl-d-a-[4-oxy-prolin] mit 25%igem Ammoniak auf 95—100° (LEUCHS, BORMANN, B. 52, 2092). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: ca. 274°. $[\alpha]_D^{25} + 75,2^\circ$ (Wasser; p = 9). Schmeckt fade, kaum süß.

1-Anilinoformyl-d-a-[4-oxy-prolin] $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NC_6H_5(OH) \cdot CO_2H$. B. Durch fraktionierte Krystallisation des Chininsalzes des 1-Anilinoformyl-dl-a-[4-oxy-prolins] aus Alkohol, wobei das Chininsalz der l-Form zuerst auskrystallisiert (LEUCHS, BREWSTER, B. 46, 994; L., BORMANN, B. 52, 2091). — Blättchen oder Prismen (aus Wasser). F: 175° (L., Br.; L., Bo.). — Liefert beim Behandeln mit Salzsäure rechtsdrehendes 3-Phenyl-1.5-[β -oxy-trimethylen]-hydantoin (Formel III, s. o.) vom Schmelzpunkt 130—131° (Syst. No. 3636) (L., Bo.). Beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak auf 95—100° entsteht d-a-[4-Oxy-prolin] (L., Bo.). — Chininsalz. Der Schmelzpunkt optisch nicht ganz reiner Präparate lag zwischen 193° und 202° (L., Br.).

γ) **Links-drehende Form, l-a-[4-Oxy-prolin]** $C_6H_5O_3N = HNC_6H_5(OH) \cdot CO_2H$ (S. 191). B. Beim Erhitzen von 1-Anilinoformyl-l-a-[4-oxy-prolin] mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 95—100° (LEUCHS, BREWSTER, B. 46, 998; L., BORMANN, B. 52, 2090). — Süß schmeckende Blättchen (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Wasser). F: 274° (L., Br.; L., Bo.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure Oxalsäure (MÖRNER, H. 95, 273, 277). Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 200—210° entsteht eine Verbindung aus äquimolekularen Mengen l-a-[4-Oxy-prolin] und d-b-[4-Oxy-prolin] (S. 546) (L., Br., B. 46, 987; L., Bo., B. 52, 2088). Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge Betonin (S. 547) und Turicin (S. 546) (KÜNG, TRIER, H. 85, 211; K., H. 85, 220). — Gibt mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (Reagens von FOLIN und DENIS) eine blaue Färbung (ABDERHALDEN, H. 85, 91).

1-Anilinoformyl-l-a-[4-oxy-prolin] $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NC_6H_5(OH) \cdot CO_2H$. B. s. o. bei 1-Anilinoformyl-d-a-[4-oxy-prolin]. — Blättchen oder Prismen (aus Wasser). F: 175° (Zers.) (LEUCHS, BREWSTER, B. 46, 993). $[\alpha]_D^{25} - 57,5^\circ$ (Wasser; p = 4); $[\alpha]_D^{25} - 37,2^\circ$ (in 1 Mol 0,5 n-Natronlauge; p = 11). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig, schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Liefert beim Eindampfen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad linksdrehendes 3-Phenyl-1.5-[β -oxy-trimethylen]-hydantoin (Formel III, s. o.) vom Schmelzpunkt 122—123° (Syst. No. 3636) (L., Br., B. 46, 992). Beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 95° entsteht l-a-[4-Oxy-prolin] (L., Br., B. 46, 998). — Chininsalz. Prismen (aus Alkohol). F: 206—209° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Methanol, heißem Alkohol und siedendem Wasser, schwerer in heißem Aceton.

b) **b-[4-Oxy-prolin]** $C_6H_5O_3N = HNC_6H_5(OH) \cdot CO_2H$.

a) **Inaktive Form, dl-b-[4-Oxy-prolin]** $C_6H_5O_3N = HNC_6H_5(OH) \cdot CO_2H$ (S. 191). B. dl-b-[4-Oxy-prolin] entsteht neben dl-a-[4-Oxy-prolin] beim Behandeln der beiden Formen des α,δ -Dichlor- γ -valerolactons (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 131) mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur (LEUCHS, GRUA, BREWSTER, B. 45, 1968; L., BORMANN, B. 52, 2090). — Spaltung in die opt.-akt. Komponenten s. S. 546 bei 1-Anilinoformyl-d-b-[4-oxy-prolin]. — $Cu(C_6H_5O_2N)_2$. Violette Tafeln und Pyramiden (aus verd. Alkohol) (L., G., Br.).

1-Anilinoformyl-dl-b-[4-oxy-prolin] $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NC_6H_5(OH) \cdot CO_2H$ (S. 191). Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure 3-Phenyl-1.5-[β -oxy-trimethylen]-

hydantoin (Formel III, S. 545) vom Schmelzpunkt 156—158° (Syst. No. 3636) (LEUCHS, BREWSTER, B. 46, 998). Gibt beim Kochen mit Barytwasser oder besser beim Erhitzen mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 95° dl-b-[4-Oxy-prolin].

1-Anilinothioformyl-dl-b-[4-oxy-prolin] $C_{13}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NC_4H_8(OH) \cdot CO_2H$. B. Beim Schütteln von dl-b-[4-Oxy-prolin] mit Phenylsenföl in 1n-Alkalilauge (LEUCHS, BORMANN, B. 52, 2097). — Tafeln (aus Wasser). F: 155—156°. Löslich in 26 Tln. heißem Wasser, leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol; leicht löslich in Alkalidicarbonat-Lösung. — Geht beim Erwärmen auf 65°, beim Umlösen aus heißem Wasser oder besser beim Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbad in das entsprechende Anhydrid $C_{13}H_{12}O_2N_2S$ (Formel I oder II, S. 545) (Syst. No. 3636) über.

β) Rechtsdrehende Form, d-b-[4-Oxy-prolin] $C_5H_8O_2N = HNC_4H_8(OH) \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von 1-Anilinoformyl-d-b-[4-oxy-prolin] mit 50%igem Ammoniak auf 90—100° (LEUCHS, BORMANN, B. 52, 2095). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). F: 237—241°. $[\alpha]_D^{25} = +58,6^\circ$ (Wasser; p = 5). Schmeckt fade, nicht süß.

Verbindung aus d-b-[4-Oxy-prolin] und l-a-[4-Oxy-prolin] $C_5H_8O_2N$. B. Aus l-a-[4-Oxy-prolin] durch Erhitzen mit Barytwasser auf 200° oder durch Vermischen gleicher Mengen l-a-[4-Oxy-prolin] und d-b-[4-Oxy-prolin] (LEUCHS, BORMANN, B. 52, 2088, 2095). — F: ca. 260° (Zers.). $[\alpha]_D^{25} = -8,4^\circ$ (Wasser; p = 6). — $Cu(C_5H_8O_2N)_2 + 4H_2O$. Blaue Prismen.

1-Anilinoformyl-d-b-[4-oxy-prolin] $C_{13}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NC_4H_8(OH) \cdot CO_2H$. B. Man unterwirft das Chininsalz des 1-Anilinoformyl-dl-b-[4-oxy-prolin] der fraktionierten Krystallisation aus 50%igem Alkohol, wobei das Chininsalz der l-Form zuerst auskrystallisiert (LEUCHS, BREWSTER, B. 46, 995; L., BORMANN, B. 52, 2093). — Sehr leicht löslich in Wasser (L., Br., B. 46, 990). — Liefert beim Eindampfen mit Salzsäure rechtsdrehendes 3-Phenyl-1.5-[β-oxy-trimethylen]-hydantoin (Formel III, S. 545) vom Schmelzpunkt 156—158° (Syst. No. 3636) (L., Br.). — Chininsalz. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 165—168° (L., Bo.).

γ) Linksdrehende Form, l-b-[4-Oxy-prolin] $C_5H_8O_2N = HNC_4H_8(OH) \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von 1-Anilinoformyl-l-b-[4-oxy-prolin] mit 50%igem Ammoniak im Rohr auf 90—100° (LEUCHS, BORMANN, B. 52, 2094). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser), die an der Luft vollständig wasserfrei werden; wird aus wäBr. Lösung durch Alkohol wasserfrei gefällt. F: 238—241° (Zers.). Löslich in ca. 4 Tln. Wasser von 0°; sehr leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Methanol, sonst kaum löslich. $[\alpha]_D^{25} = -58,1^\circ$ (Wasser; p = 5,2). Schmeckt süß-sauer. Reagiert gegen Lackmus sehr schwach sauer.

1-Anilinoformyl-l-b-[4-oxy-prolin] $C_{13}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NC_4H_8(OH) \cdot CO_2H$. B. s. o. bei 1-Anilinoformyl-d-b-[4-oxy-prolin]. — Sehr leicht löslich in Wasser (LEUCHS, BREWSTER, B. 46, 990). — Liefert beim Eindampfen mit Salzsäure linksdrehendes 3-Phenyl-1.5-[β-oxy-trimethylen]-hydantoin (Formel III, S. 545) vom Schmelzpunkt 156° bis 158° (Syst. No. 3636) (L., Br., B. 46, 996). — Chininsalz. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 186—188° (Zers.) (L., Br.; L., BORMANN, B. 52, 2093).

c) Derivate von opt.-akt. 4-Oxy-prolin $C_5H_8O_2N = HNC_4H_8(OH) \cdot CO_2H$, deren stereochemische Zugehörigkeit unbekannt ist.

1-Methyl-4-oxy-prolin, 4-Oxy-hygrinsäure $C_5H_{11}O_3N = CH_3 \cdot NC_4H_8(OH) \cdot CO_2H$.

Linksdrehende Form. V. In der Rinde von Croton gubouga (GOODSON, CLEWER, Soc. 115, 925). — Prismen mit 1 H₂O (aus Wasser). Zersetzt sich bei 242°. $[\alpha]_D^{25} = -85,4^\circ$ (Wasser; c = 5, bezogen auf wasserfreie Substanz). Sehr leicht löslich in Wasser. Reagiert sauer gegen Lackmus. — Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge Turicin (s. u.) und Betonicin (S. 547). — $Cu(C_5H_{10}O_3N)_2$. Enthält fast 5 Mol H₂O. Blaue Prismen.

Betain des 1-Methyl-4-oxy-prolin-hydroxymethylats $C_7H_{13}O_3N = (CH_3)_3N^+C_4H_8(OH) \cdot CO \cdot O^-$.

a) Rechtsdrehende Form, Turicin. Diastereoisomer mit Betonicin (S. 547). — V. In den Blättern und Stengeln von Stachys silvatica L. und Betonica officinalis L. (SCHULZE, TRIER, H. 76, 271; KÜNG, Tr., H. 85, 211). — B. Entsteht neben Betonicin durch Einw. von Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf l-a-[4-Oxy-prolin] (K., Tr.; K., H. 85, 220) oder auf linksdrehendes 1-Methyl-4-oxy-prolin (aus Croton gubouga) (GOODSON, CLEWER, Soc. 115, 930). — Süß schmeckende Prismen und Nadeln mit 1 H₂O (aus Alkohol) (K., Tr.; G., CL.). Verwittert rasch im Exsiccator (K., Tr.; G., CL.). Schmilzt wasserhaltig bei 249° (Zers.) (K., Tr.), wasserfrei bei 260° (Zers.) (G., CL.). $[\alpha]_D^{25} = +36,3^\circ$ (Wasser; p = 12, bezogen auf wasserhaltige Substanz) (K., Tr.); $[\alpha]_D^{25} = +41,5^\circ$ (Wasser; c = 2, bezogen auf wasserfreie Substanz) (G., CL.). Schwerer löslich in Alkohol als Betonicin, sehr leicht in

Wasser (K., Tr.). Die wäbr. Lösung reagiert gegen Lackmus neutral (K., Tr.; G., CL.). — Gibt in wäbr. Lösung mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag (K., Tr.). — Hydrochlorid. Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 223° (K., Tr.), 224° (G., CL.). $[\alpha]_D^{20}$: +24,6° (Wasser; $p = 7$) (K., Tr.), +25,7° (Wasser; $c = 3$) (G., CL.). Leichter löslich in Alkohol als salzsaures Betonicin (K., Tr.); löslich in Wasser mit saurer Reaktion (K., Tr.; G., CL.). Ist schwach hygroskopisch (G., CL.). — $C_7H_{13}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen aus Wasser). Zersetzt sich bei 230—232° (G., CL.), 232° (K., Tr.). — $2C_7H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei 223° (K., Tr.).

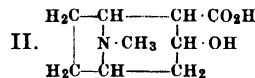
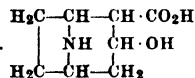
b) Linksdrehende Form, Betonicin. Diastereoisomer mit Turicin (s. o.). — V. In den Blättern und Stengeln von *Betonia officinalis* L. und *Stachys silvatica* L. (SCHULZE, TRIER, H. 76, 267, 271; KÜNG, Tr., H. 85, 211). — B. Entsteht neben Turicin durch Einw. von Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf 1-a-[4-Oxy-prolin] (K., Tr.; K., H. 85, 220) oder auf linksdrehendes 1-Methyl-4-oxy-prolin (aus *Croton gubouga*) (GOODSON, CLEWER, Soc. 115, 930). — Pyramiden (aus Alkohol). Schmeckt süß (K., Tr.; G., CL.). Zersetzt sich bei 243—244° (K., Tr.), 252° (G., CL.). $[\alpha]_D^{20}$: —36,6° (Wasser; $p = 5$); $[\alpha]_D^{20}$: —35,1° (Wasser; $c = 3$) (G., CL.). Leichter löslich in Alkohol als Turicin (K., Tr.; G., CL.); die wäbr. Lösung reagiert neutral gegen Lackmus (K., Tr.; G., CL.). Ist schwach hygroskopisch (G., CL.). — Hydrochlorid. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 222—223° (K., Tr.), 227° (G., CL.). $[\alpha]_D^{20}$: —24,8° (Wasser; $p = 9$) (K., Tr.); $[\alpha]_D^{20}$: —24,8° (Wasser; $c = 4$) (G., CL.). Ist schwerer löslich in Alkohol als salzsaures Turicin; sehr leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion (K., Tr.). — $C_7H_{13}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 230—232° (G., CL.), 242° (K., Tr.). — $2C_7H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 226° (K., Tr.).

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_3N$.

3-Oxy-nortropan-carbonsäure-(2),

Nortropanol-(3)-carbonsäure-(2)

$C_8H_{13}O_3N$, Formel I.



a) Nor-l-ekgonin $C_8H_{13}O_3N$, Formel I.

1-Ekgonin $C_8H_{13}O_3N$, Formel II (S. 196). Geschwindigkeit der Diffusion in Wasser: ÖHOLM, C. 1913 I, 1649. — Einw. auf die Keimung von Samen: SIGMUND, Bio. Z. 62, 309. — Nachweis im Harn und in den Geweben: RIFATWACHDANI, Bio. Z. 54, 88.

O-Benzoyl-1-ekgonin $C_{16}H_{19}O_3N = \text{CH}_3\cdot\text{NC}_7\text{H}_{10}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (S. 197). Einw. auf die Keimung von Samen: SIGMUND, Bio. Z. 62, 308.

O-Benzoyl-1-ekgonin-methylester, 1-Cocain, gewöhnlich schlechthin Cocain genannt $C_{17}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel (S. 198). Ist unter gewöhnlichem Druck oberhalb 90° merklich flüchtig (FULLER, C. 1911 I, 25). Sublimiert im Vakuum bei 75° bis 90° (EDER, C. 1913 II, 91). Optisches Verhalten der Krystalle: WRIGHT, Am. Soc. 38, 1655. $[\alpha]_D^{20}$: —35,4° (50%iger Alkohol; $c = 1$), —15,7° (Chloroform; $c = 4$) (CARR, REYNOLDS, Soc. 97, 1335). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: DOBBIE, FOX, Soc. 103, 1194. Quantitative Bestimmung der Absorption ultravioletter Strahlen durch Cocain in alkoh. Lösung: GOMPEL, HENRI, C. r. 156, 1543. Bei 20° lösen 100 g Tetrachlorkohlenstoff 31,9 g Cocain (GORI, C. 1914 I, 1378), je 100 g Diäthylamin 36 g, Anilin 76 g, Piperidin 56 g und Pyridin 80 g Cocain (SCHOLTZ, Ar. 250, 423). Löslichkeit in wäbr. Glycerin-Borsäure-Lösung: BARONI, BORLINETTO, C. 1911 II, 93.

Über die Zersetzung wäbr. Lösungen von Cocain und salzsaurem Cocain bei erhöhten Temperaturen vgl. ROSSI, C. 1910 II, 334; SCHRÖDER, C. 1910 II, 334; GROS, Ar. Pth. 67, 128; ZOCCOLA, C. 1919 II, 532. Cocain liefert beim Erhitzen mit Bromcyan oder Chlorcyan in Chloroform auf dem Wasserbad Cyannorcocain (S. 548) (Chem. Werke Grenzsch. D. R. P. 301 870; C. 1918 I, 250; Frdl. 13, 854; v. BRAUN, E. MÜLLER, B. 51, 245). — Einfluß von 1-Cocain auf das Wachstum von Schimmelpilzen und Hefen: EHRLICH, Bio. Z. 79, 158. Einw. von salzsaurem 1-Cocain auf die Keimung von Samen: SIGMUND, Bio. Z. 62, 308.

Mikrochemischer Nachweis mit Hilfe von Platinchlorwasserstoffsäure: PUTT, C. 1913 II, 1948; mit Hilfe von β -Naphthalinsulfonsäure: GRUTTERINK, Fr. 51, 208. Zum Nachweis als Cocain-permanganat vgl. a. HANKIN, C. 1911 I, 1161; SEITER, C. 1911 II, 644. Quantitative Bestimmung von Cocain durch Titration des salzsauren Salzes nach VOLHARD: ELVOVE, Am. Soc. 32, 136; durch Leitfähigkeitstiteration: GOUBAU, C. 1914 II, 172; DUTOIT, MEYER-LÉVY, J. Chim. phys. 14, 355. Gravimetrische Bestimmung als Chloroplatinat: NYMAN, BJÖRKSTEN, P. C. H. 52, 71. Bestimmung mit Kieselwolframsäure: TAIGNER, Fr. 58, 350. Bestimmung

von Cocain neben Strychnin und Brucin: FULLER, *C.* 1910 II, 1955. Bestimmung im Harn und in den Geweben: RIFLATWACHDANT, *Bio. Z.* 54, 84.

$C_{17}H_{21}O_4N + HCl$. $[\alpha]_D$: $-78,5^\circ$ (50%iger Alkohol; $c = 0,4$) (CARR, REYNOLDS, *Soc.* 97, 1335). Adsorption an verschiedene Adsorbentien: BERCELLER, CSÁKI, *Bio. Z.* 53, 248. Oberflächenspannung der Lösungen in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalilaugen und wäBr. Salz-Lösungen: B., *Ca.*, *Bio. Z.* 53, 239; B., *Bio. Z.* 66, 182; 82, 4; B., SEINER, *Bio. Z.* 84, 95. Einfluß auf die Krystallisationsgeschwindigkeit des Wassers: WALTON, BRANN, *Am. Soc.* 88, 321. — $C_{17}H_{21}O_4N + HClO_4$. Nadeln. 100 cm³ 80%ige Überchlorsäure lösen bei 6° ca. 0,3 g (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* 43, 2629). — Sulfat. $[\alpha]_D$: $-81,8^\circ$ (Wasser; $c = 1$), $-77,7^\circ$ (50%iger Alkohol; $c = 1$) (CARR, REYNOLDS, *Soc.* 97, 1334). — $C_{17}H_{21}O_4N + Hg(NO_3)_2$. Nadeln. Wurde nicht rein erhalten (RAY, *Soc.* 111, 509). — $C_{17}H_{21}O_4N + HCl + SbCl_5$. Schuppen (THOMSEN, *J. pr.* [2] 84, 420; *C.* 1911 I, 1515). — $2C_{17}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Löslich bei 18° in absol. Alkohol zu ca. 0,01%, in Wasser zu ca. 0,04%, in 50%igem Alkohol zu ca. 0,03% (NYMAN, BJÖRKSTEN, *P. C. H.* 52, 73). — Verbindung mit 2,4,6-Trinitro-resorcin. Gelbe Krystalle (ROSENTHALER, GÖRNER, *Fr.* 49, 340; R., *Priv.-Mitt.*). — Verbindung mit schwefliger Säure und Benzaldehyd $C_{17}H_{21}O_4N + H_2SO_3 + C_6H_5O$. Sehr zerfließliche Masse. Wurde nicht rein erhalten (MARIO, MAYER, *G.* 40 II, 410). — Tartrat. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 414. — Salz der [d-Campher]- π -sulfonsäure. $[M]_D$: $-99,1^\circ$ (in Chloroform) (CARR, REYNOLDS, *Soc.* 97, 1336). — Salz der dl-Campher- π -sulfonsäure. $[M]_D$: $-228,0^\circ$ (in Chloroform) (C., R.).

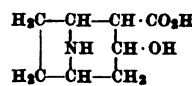
O - Hydrocinnamoyl - l - ekgonin - methylester, „Hydrocinnamylcocain“ $C_{19}H_{25}O_4N = CH_3 \cdot NC \cdot H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Reduktion von salzsäurem „Cinnamylcocain“ (*Hptw. Bd. XXII, S. 201*) in wäBriger oder alkoholischer Lösung mit Wasserstoff unter 2,5 Atm. Druck bei 30° in Gegenwart von Nickeloxyd (BOHRINGER & Söhne, D. R. P. 306939, 307894; *C.* 1913 II, 421, 693; *Frdl.* 13, 839, 840). — Öl. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

O-Anilinoformyl-l-ekgonin-methylester $C_{17}H_{23}O_4N_2 = CH_3 \cdot NC \cdot H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Physiologische Wirkung: FROMHERZ, *Ar. Ph.* 76, 274.

O-Benzoyl-N-cyan-nor-l-ekgonin-methylester, „Cyannorcocain“ $C_{17}H_{19}O_4N_2 = NC \cdot NC \cdot H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von l-Cocain mit Chlorcyan (Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 301870; *C.* 1913 I, 250; *Frdl.* 13, 854) oder Bromcyan (v. BRAUN, E. MÜLLER, *B.* 51, 245; Ch. W. Gr.) in Chloroform auf dem Wasserbad. — Prismen (aus Alkohol). F: $123-124^\circ$ (v. BR., M.), 125° (Ch. W. Gr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Äther (v. BR., M.; Ch. W. Gr.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Druck auf 120° Norekgonidin (*S.* 498) (v. BR., M.; Ch. W. Gr.).

b) **Nor-d-pseudoekgonin**, früher **Nor-d-ekgonin** genannt, $C_9H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

O-Benzoyl-d-pseudoekgonin-methylester, **d-Pseudococain**, früher **d-Cocain**, auch **Isococain** genannt $C_{17}H_{23}O_4N = CH_3 \cdot NC \cdot H_{10}(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (*S.* 206). — $C_{17}H_{23}O_4N + HCl$. Einfluß auf die Oberflächenspannung des Wassers bei Zusatz steigender Mengen Kalilauge: BERCELLER, *Bio. Z.* 82, 4.



c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3N$.

4-Oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure - (3) $C_6H_7O_3N = \begin{array}{c} HO \cdot C - C \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ HC-NH \cdot C-CH_3 \end{array}$.

Äthylester $C_8H_{11}O_3N = HNC \cdot C_2H(OH)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf β -Amino- α -chloracetyl-crotonsäureäthylester (BENARY, SILBERMANN, *B.* 46, 1366). — Gelbliche Blätter (aus Alkohol¹⁾). Zersetzt sich bei 215° . Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther. — Reduziert leicht ammoniakalische Silber-Lösung. Liefert bei der Oxydation mit Ferriehlorid-Lösung Bis-[5-methyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(2)]-indigo (Syst. No. 3699). Gibt beim Behandeln mit konz. Salzsäure 3-Oxy-5,5'-dimethyl-4,4'-dicarbäthoxy-dipyrrol-(2,3') (Syst. No. 3692) und eine Verbindung $C_{14}H_{21}O_4N_2$ (s. ebenda). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge wird Ammoniak entwickelt. Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure 4-Oxo-5-oximino-2-methyl- Δ^2 -pyrrolin-carbonsäure-(3)-äthyl-

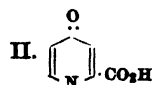
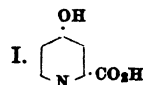
¹⁾ Die schwache Färbung der Krystalle rührt vielleicht von einer Verunreinigung her (BENARY, KONRAD, *B.* 56 [1923], 46).

ester (S. 588), mit Natriumnitrit in Eisessig 4-Oxo-5-nitrimino-2-methyl- Δ^2 -pyrrolin-carbonsäure-(3)-Äthylester (S. 588). Beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht 5-Benzolazo-4-oxo-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-Äthylester (Syst. No. 3448). Bei der Einw. von Isatin und konz. Schwefelsäure erhält man [5-Methyl-4-carbäthoxy-pyrrol-(2)]-[indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3697).

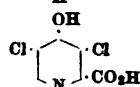
d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_3N$.

1. Oxy-carbonsäuren $C_6H_5O_3N$.

1. 4-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4-Oxy-picolinsäure bzw. 4-Oxo-1,4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(2), Pyridon-(4)-carbonsäure-(2) $C_6H_5O_3N$, Formel I bzw. II.



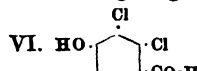
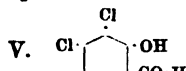
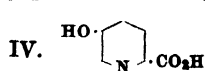
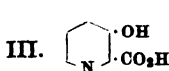
3,5-Dichlor-4-oxo-pyridin-carbonsäure-(2), 3,5-Dichlor-4-oxy-picolinsäure (3,5-Dichlor-pyridon-(4)-carbonsäure-(2)) $C_6H_3Cl_2O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei Einw. von siedender alkoholischer Natron-



lauge auf 3,4,5-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin sowie auf 3,4,5-Trichlor-picolinsäure (SELL, Soc. 99, 1682). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Mäßig löslich in heißem Alkohol, Aceton und Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf ca. 300° 3,5-Dichlor-4-oxo-pyridin. Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: S. — Die wäBr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung.

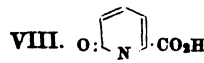
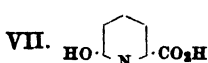
2. 3(oder 5)-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 3(oder 5)-Oxy-picolinsäure $C_6H_5O_3N$, Formel III oder IV.

4,5(oder 3,4)-Dichlor-3(oder 5)-oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4,5(oder 3,4)-Dichlor-3(oder 5)-oxy-picolinsäure $C_6H_3Cl_2O_3N$, Formel V oder VI. B. In geringer



Menge neben 3,4,5-Trichlor-pyridin-carbonsäure-(2) aus 3,4,5-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf $125-130^\circ$ (SELL, Soc. 99, 1681). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen 4,5-Dichlor-3-oxy-pyridin. Fällungsreaktionen mit Metallsalzen: S. — Die wäBr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung.

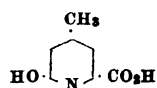
3. 6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2), 6-Oxy-picolinsäure bzw. 6-Oxo-1,6-dihydro-pyridin-carbonsäure-(2), Pyridon-(6)-carbonsäure-(2) $C_6H_5O_3N$, Formel VII bzw. VIII (S. 213). B. Aus



2,3-Dihydro-furan-dicarbonsäure-(2,5) sowie aus 2,5-Dihydro-furan-dicarbonsäure-(2,5) beim Erhitzen mit 25%igem wäBrigem Ammoniak und Ammoniumbromid im Rohr auf 160° (E. FISCHER, HESS, STAHLSCHEIDT, B. 45, 2459). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 282° (korr.). — Liefert beim Erhitzen auf ca. 285° 2-Oxy-pyridin. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf 100° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man 6-Chlor-pyridin-carbonsäure-(2). — Die wäBr. Lösung wird bei Einw. von Ferrichlorid gelbrot. — $(Ca(C_6H_4O_2N)_2 + 4-4\frac{1}{2}H_2O)$. Das Krytallwasser entweicht im Exsiccator über Phosphorperoxyd. — $(Cu(C_6H_4O_2N)_2 + 2H_2O)$. Hellblaue Krystalle. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Löslich in wäBr. Ammoniak mit grünblauer Farbe.

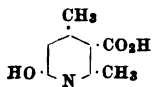
2. 6-Oxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(2), 6-Oxy-

4-methyl-picolinsäure $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. Die von PAULY, GILMOUR, WILL (A. 403, 166) als 6-Oxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(2) aufgefaßte Verbindung ist von RINKES (Z. 49 [1930], 1002) als [5-Oxo-3-methyl- Δ^2 -pyrrolinyliden-(2)]-essigsäure (S. 572) erkannt worden.



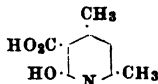
3. Oxy-carbonsäuren $C_8H_7O_3N$.

1. 6-Oxy-2,4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Oxy-2,4-dimethyl-nicotinsäure, α' -Oxy- α -lutidin- β -carbonsäure $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form.



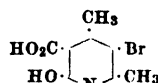
6-Oxy-2,4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, α' -Oxy- β -cyan- $\alpha\gamma$ -lutidin $C_8H_8ON_3 = NC_5H(CH_3)_2(OH) \cdot CN$ (S. 219). *B.* Aus Diacetonitril (Ergw. Bd. III/IV, S. 231) beim Erhitzen mit Bernsteinsäure in Alkohol im Rohr auf 150° oder mit wasserhaltiger Cyaneisigsäure auf 140° sowie beim Behandeln mit α -Oxy-carbonsäuren (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 42).

2. 6-Oxy-2,4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5), 2-Oxy-4,6-dimethyl-nicotinsäure, α' -Oxy- $\alpha\gamma$ -lutidin- β' -carbonsäure $C_8H_8O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form (S. 221). Nadeln mit 1 H₂O (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 247° (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* 107, 795). — Liefert bei Einw. von Brom in Eisessig 3-Brom-6-oxy-2,4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5).



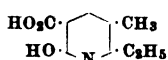
Äthylester $C_{10}H_{11}O_3N = NC_5H(CH_3)_2(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 222). *B.* Aus Cyaneisigester und Acetylacetone beim Erhitzen in Gegenwart von Diäthylamin (S., N., *Soc.* 107, 794). — Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge 1,2,4-Trimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5) (S. 573).

3-Brom-6-oxy-2,4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5), (3-Brom-2,4-dimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5)) $C_8H_8O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung mit Alkalien (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* 107, 796). Aus 6-Oxy-2,4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5) beim Behandeln mit Brom in Eisessig (S., N.). — Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 255—256°.



Äthylester $C_{10}H_{11}O_3NBr = NC_5Br(CH_3)_2(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-2,4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester bei Einw. von Brom in Chloroform (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* 107, 795). — Nadeln (aus Essigester). F: 199°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Chloroform, Aceton und heißem Essigester.

4. 6-Oxy-3-methyl-2-äthyl-pyridin-carbonsäure-(5), 2-Oxy-5-methyl-6-äthyl-nicotinsäure $C_9H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifung mit Schwefelsäure (SEN-GUPTA, *Soc.* 107, 1363). — Schmilzt bei 287—288° unter Bildung von 6-Oxy-3-methyl-2-äthyl-pyridin.

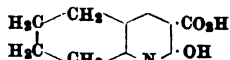


Nitril, 6-Oxy-3-methyl-2-äthyl-5-cyan-pyridin (3-Methyl-2-äthyl-5-cyan-pyridon-(6)) $C_9H_9ON_2 = NC_5H(CH_3)(C_2H_5)(OH) \cdot CN$. *B.* Bei der Kondensation von Cyanacetamid mit Oxy-methylen-diäthylketon (Ergw. Bd. I, S. 406) in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin (SEN-GUPTA, *Soc.* 107, 1362). — Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 230—231°.

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3N$.

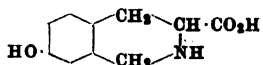
1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{11}O_3N$.

1. 2-Oxy-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) sowie aus 9-Oxy-3-cyan-3,5,6,7,8,9-hexahydro-chinolon-(2) (Ergw. Bd. X, S. 413) beim Behandeln mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 120—130° oder beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure (SEN-GUPTA, *Soc.* 107, 1357). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt bei 266—267° unter Bildung von 2-Oxy-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin.



Nitril $C_{10}H_{10}ON_2 = NC_5H_9(OH) \cdot CN$. *B.* Aus 1-Acetoxymethylen-cyclohexanon-(2) und Natrium-cyanacetamid durch Kondensation in Alkohol (S.-G., *Soc.* 107, 1356). Neben 9-Oxy-3-cyan-3,5,6,7,8,9-hexahydro-chinolon-(2) (Ergw. Bd. X, S. 413) beim Behandeln von 1-Oxy-methylen-cyclohexanon-(2) mit Cyanacetamid in Alkohol bei 35° in Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (S.-G.). Aus 9-Oxy-3-cyan-3,5,6,7,8,9-hexahydro-chinolon-(2) beim Erhitzen mit Eisessig auf 200—210° (S.-G.). — Prismen (aus Essigsäure). F: 249° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Aceton. Löslich in konz. Salzsäure; leicht löslich in Laugen.

2. 7-Oxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.



a) Inaktive Form $C_{10}H_{11}O_3N$. *B.* Beim Erwärmen von dl-Tyrosin mit Methylal in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (PICTET, SPENGLER, *B.* 44, 2035). — Krystalliner Nieder-

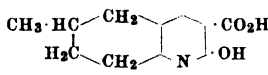
schlag (aus Ammoniak durch Fällen mit Essigsäure). F: 336—338° (Zers.). — Oxydiert sich an der Luft. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-iso-chinolin.

b) **Links-drehende Form** $C_{10}H_{11}O_2N$. *B.* Aus l-Tyrosin beim Erwärmen mit Methylal und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (WELLISCH, *Bio. Z.* 49, 189). — Krystalliner Niederschlag (aus Ammoniak durch Fällen mit Essigsäure). Beginnt bei 195° sich zu bräunen und sintert noch nicht bei 360°. $[\alpha]_D^{25}$: —45,6° (verd. Salzsäure; p = 0,6). — Liefert beim Erhitzen unter 20 mm Druck auf 275° eine rote, amorphe Substanz (Anhydrid?), die sich bei 135° bräunt und bei 260° verkohlt. — Pikrat. Krystalle (aus Wasser). Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 290°.

Methylester $C_{11}H_{13}O_2N = HNC_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Suspension der Säure auf dem Wasserbad (W., *Bio. Z.* 49, 191). — Bleibt beim Erhitzen auf 330° unverändert. Schwer löslich in Wasser, löslich in verd. Salzsäure. $[\alpha]_D^{25}$: —77,5° (verd. Salzsäure; p = 0,4). — Pikrat. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 230°.

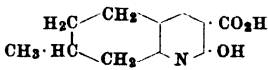
2. Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_{13}O_3N$.

1. **2-Oxy-6-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3)** $C_{11}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifung mit 80%iger Schwefelsäure (SEN-GUPTA, *Soc.* 107, 1361). Aus 9-Oxy-6-methyl-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) (Ergw. Bd. X, S. 414) beim Behandeln mit 80%iger Schwefelsäure (S.-G., *Soc.* 107, 1361). — Schmilzt bei 284° unter Bildung von 2-Oxy-6-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin.



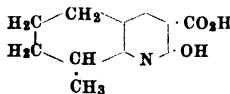
Nitril $C_{11}H_{13}ON_2 = NC_6H_4(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* Aus 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(6) und Cyanacetamid in Gegenwart von Diäthylamin (S.-G., *Soc.* 107, 1361). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 229°.

2. **2-Oxy-7-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3)** $C_{11}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifung mit 80%iger Schwefelsäure (SEN-GUPTA, *Soc.* 107, 1360). Aus β -[2-Oxo-4-methyl-cyclohexylden]- α -cyan-propionsäureäthylester (Ergw. Bd. X, S. 414) beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure sowie bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge (S.-G.). Aus 9-Oxy-7-methyl-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) (Ergw. Bd. X, S. 414) bei Einw. von 80%iger Schwefelsäure (S.-G.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 259° unter Bildung von 2-Oxy-7-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin.



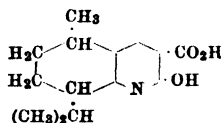
Nitril $C_{11}H_{13}ON_2 = NC_6H_4(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* Bei der Kondensation von 4-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2) mit Cyanacetamid in Gegenwart von Diäthylamin (S.-G., *Soc.* 107, 1359). Aus 9-Oxy-7-methyl-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) (Ergw. Bd. X, S. 414) beim Erhitzen mit Eisessig auf 200—210° (S.-G.). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 255° bis 256°.

3. **2-Oxy-8-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3)** $C_{11}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifung (SEN-GUPTA, *Soc.* 107, 1362). — Schmilzt bei 260—261° unter Bildung von 2-Oxy-8-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin.



Nitril $C_{11}H_{13}ON_2 = NC_6H_4(CH_3)(OH) \cdot CN$. *B.* Bei der Kondensation von 3-Methyl-1-oxymethylen-cyclohexanon-(2) mit Cyanacetamid in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin (S.-G., *Soc.* 107, 1361). — Prismen (aus Essigsäure). F: 242°.

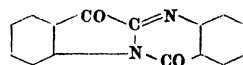
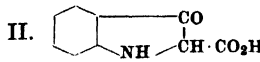
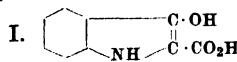
3. **2-Oxy-5-methyl-8-isopropyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3)** $C_{14}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifung (SEN-GUPTA, *Soc.* 107, 1362). — Tafeln. F: 182—184°.



Nitril $C_{14}H_{19}ON_2 = NC_6H_4(CH_3)[CH(CH_3)_2](OH) \cdot CN$. *B.* Bei der Kondensation von 2-Oxymethylen-menthon mit Cyanacetamid in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin (S.-G., *Soc.* 107, 1362). — Prismen (aus Essigsäure). F: 227—228° (Zers.).

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3$.1. 3-Oxy-indol-carbonsäure-(2) bzw. 3-Oxo-indolin-carbonsäure-(2) $C_8H_7O_3N$, Formel I bzw. II, Indoxyl-carbonsäure-(2), Indoxylsäure (S. 226). B. Zur Bildung aus phenylglycin-o-carbonsäurem Natrium durch Erhitzen mit Natriumhydroxyd vgl.

VORLÄNDER, v. PFEIFFER, B. 52, 325. — Liefert bei 1-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid auf 90—100° N-Acetyl-indoxyl (V., v. PF.). Beim Kochen mit 2-Amino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung entsteht Chindolin (Syst. No. 3489) (NÖLTING, STEUER, B. 43, 3515). Beim Erwärmen mit 2-Nitroso-benzoesäure in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat erhält man „Anhydroisatin- α -anthranilid“ (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3598) (BASF, D. R. P. 288055; C. 1915 II, 225; Frdl. 12, 263). Indoxylsäure kondensiert sich mit N-Methylisatin zu [Indol-(2)]-[1-methyl-indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, C. r. 156, 900).



3-Methoxy-indol-carbonsäure-(2), Methylätherindoxylsäure $C_{10}H_9O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(O \cdot CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CO_2H$. B. Aus 3-Methoxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester durch Verseifung mit alkoh. Laugen (v. AUWERS, A. 393, 380). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 147—148° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen 3-Methoxy-indol.

Indoxylsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(OH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 228). B. Zur Bildung aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester durch Einw. von Natriumäthylat vgl. v. AUWERS, A. 393, 379. — Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge bei Zimmertemperatur 3-Methoxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester. Beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat auf 100° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit sehr verd. Natronlauge erhält man ein gelbes Produkt vom Schmelzpunkt 176°, eine Verbindung $C_{12}H_{13}O_3N$ (gelbliche Flocken; F: 58—60°) und eine Verbindung $C_{13}H_{15}O_3N$ (gelbe Krystalle; F: 91°).

3-Methoxy-indol-carbonsäure-(2)-äthylester, Methylätherindoxylsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(O \cdot CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Indoxylsäure-äthylester beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge bei Zimmertemperatur (v. AU., A. 393, 379). — Nadeln (aus Ligroin). F: 92—93°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und heißem Ligroin, schwer in Petroläther.

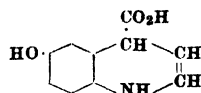
5,7-Dichlor-indoxylsäure $C_8H_5O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. Cl B. Aus 4,6-Dichlor-phenylglycin-[carbonsäure-(2)-methylester] beim Kochen mit Natriumäthylat in Toluol (BASF, D. R. P. 226689; C. 1910 II, 1257; Frdl. 10, 352). — Natriumsalz. Ockergelbes Pulver. Geht bei Einw. von Wasser und Luft in 5.7.5'.7'-Tetrachlor-indigo über.

Methylester $C_{10}H_7O_3NCl_2 = C_6H_2Cl_2 \begin{smallmatrix} C(OH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus 4,6-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2)-dimethylester beim Erhitzen mit Natrium in Toluol auf 105° bis 110° (BASF, D. R. P. 226689; C. 1910 II, 1257; Frdl. 10, 351). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Überführung in einen blauvioletten Küpenfarbstoff: BASF, D. R. P. 255691; C. 1913 I, 481; Frdl. 11, 314.

1-Acetyl-4.5.6.7-tetrachlor-indoxylsäure $C_{11}H_5O_4NCl_4 = C_6Cl_4 \begin{smallmatrix} C(OH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CO_2H$. B. Aus 3.4.5.6-Tetrachlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Acetanhydrid (ORNDORFF, NICHOLS, Am. 48, 486). — Gelblichgrünes Krystallpulver (aus Äther). F: 225° (korr.; Zers.). — Bei Einw. von Luft auf die siedende alkalische Lösung entsteht 4.5.6.7.4'.5'.6'.7'-Oktachlor-indigo. — $AgC_{11}H_4O_4NCl_4 + H_2O$. Graugrüne Nadeln.

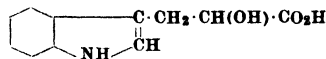
7-Chlor-5-brom-indoxylsäure-methylester $C_{10}H_5O_3NClBr$, Br s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Chlor-4-brom-phenylglycin-carbonsäure-(2)-dimethylester beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol bei 70° (BASF, D. R. P. 226689; C. 1910 II, 1257; Frdl. 10, 352). — Nadeln (aus Eisessig). F: 203—205°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2. 6-Oxy-1,4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Oxy-1,4-dihydro-cinchoninsäure $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.



1-Methyl-6-methoxy-1,4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4)-nitrid, 1-Methyl-6-methoxy-4-cyan-1,4-dihydro-chinolin $C_{11}H_{11}ON_2$ = $CH_3 \cdot NC_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CN$. B. Aus 1-Methyl-6-methoxy-chinoliniummethylsulfat beim Lösen in Wasser, Übersichten mit Äther und Zufügen von Kaliumcyanid (KAUFMANN, PEYER, B. 45, 1806; K., B. 51, 118). — Gelbliche Krystalle. F: 82° (K.). — Wird an der Luft zunächst braun, dann schwarz (K., P.). Liefert bei der Oxydation mit alkoh. Jod-Lösung in Gegenwart von Natriumacetat oder Pyridin 6-Methoxy-4-cyan-chinolin-jodmethylat (K., P.; K.).

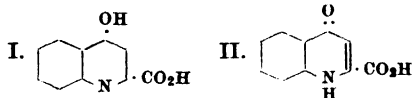
3. α -Oxy- β -[indolyl-(3)]-propionsäure, β -[indolyl-(3)]-milchsäure $C_{11}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-Tryptophan bei Vergärung durch den Schimmelpilz *Oidium lactis* (EHRlich, JACOBSEN, B. 44, 896). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 99° . Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, löslich in Wasser und Chloroform, schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. $[\alpha]_D^{25}$: $-5,3^\circ$ (Wasser; $p = 1,3$). — Die wäßr. Lösung wird beim Eindampfen rotviolett. Farbreaktionen: E., J.



g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N$.

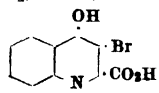
1. Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_7O_3N$.

1. 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(2), 4-Oxy-chinaldinsäure bzw. 4-Oxo-1,4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(2), Chinolon-(4)-carbonsäure-(2) $C_{10}H_7O_3N$, Formel I bzw. II, Kynurensäure (S. 230). V. Über das Vorkommen im Kaninchenharn nach Verabreichung von Tryptophan vgl. MATSUOKA, J. biol. Chem. 35, 333. — B. Aus Cusparin (Syst. No. 4431) bei tagelangem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,075) auf dem Wasserbad (TROEGER, BECK, Ar. 251, 273; vgl. Tr., BÖNICKE, Ar. 258 [1920], 254; SPÄTH, BRUNNER, B. 57 [1924], 1243). Aus 4-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150° (Tr., KROSEBERG, Ar. 250, 526; vgl. Sp., Br.). — Isolierung aus Hundeharn: HOMER, J. biol. Chem. 17, 511. — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL: DAKIN, DUDLEY, J. biol. Chem. 17, 278. — $AgC_{10}H_6O_3N$. Krystalliner Niederschlag (Tr., BECK).

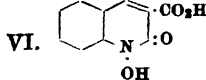
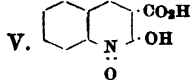
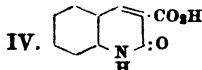
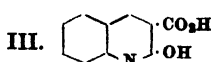


Eine von HELLER, SOURDIS (B. 41, 2699) und HELLER (B. 43, 1924) als 4-Oxo-1,4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(2) (Formel II) angenommene Verbindung ist als Chinaldinsäure-N-oxyd (S. 510) erkannt worden (MEISENHEIMER, STOTZ, B. 58 [1925], 2334).

3-Brom-4-oxy-chinolin-carbonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2,3)-amid-(3) beim Erwärmen mit Brom und Kalilauge auf dem Wasserbad (v. NIEMEN-TOWSKI, SUCHARDA, J. pr. [2] 94, 225). — Gelbliche Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, Aceton und Eisessig, sehr schwer löslich in Benzol. Bei ca. 120° entweicht das Kristallwasser; bei 200° wird Kohlendioxyd unter Bildung von 3-Brom-4-oxy-chinolin abgespalten.



2. 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) bzw. 2-Oxo-1,2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(3), Chinolon-(2)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_7O_3N$, Formel III bzw. IV, Carbostyryl-carbonsäure-(3) (vgl. a. No. 4) (S. 232). B. Aus dem Amid durch Erhitzen mit verd. Natronlauge (HELLER, WUNDERLICH, B. 47, 1627). — Krystalle (aus Wasser).



2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-1-oxyd bzw. 1-Oxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(3), 1-Oxy-carbostyryl-carbonsäure-(3) $C_{10}H_7O_3N$, Formel V bzw. VI. Zur Konstitution vgl. HELLER, J. pr. [2] 121 [1929], 272. — B. Bei der Einw. von Zinkstaub auf 2-Nitro-benzalmalonsäure in essigsaurer Lösung (HELLER, WUNDERLICH, B.

47, 2890). — Nadeln (aus essigsäurehaltigem Wasser oder Alkohol). F: 259—260° (Zers.) (H., W.). Schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroin, leicht in heißem Eisessig (H., W.). Löslich in konz. Salzsäure, Natriumacetat-Lösung und Soda-Lösung (H., W.). Die alkal. Lösung ist gelb (H., W.). — Liefert bei der Einw. von alkal. Kaliumpermanganat-Lösung 2-Nitro-benzoesäure und o.o'-Azoxybenzoesäure (H., W.). Geht durch Reduktion mit Ferrosulfat und wäbr. Ammoniak in 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) über (H., W.). Beim Erhitzen mit Wasser und etwas Schwefelsäure im Rohr auf 260—270° entsteht 2-Oxy-chinolin (H., W.). Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat in Soda-Lösung 1-Methoxy-carbostyryl-carbonsäure-(3) (S. 576). — Gibt mit Eisenchlorid in wäbriger oder alkoholischer Lösung eine dunkelrote Färbung (H., W.). Färbt Eisen- und Titanbeize auf Baumwolle rotbraun (H., W.). — $\text{NaC}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}$. Blaßgelbe Blättchen (aus Wasser) (H., W.).

2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-amid $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = \text{NC}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. B. Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine auf 60° erwärmte wäbr. Lösung von 2-Cyan-indolin-carbonsäure-(2)-amid (H., W., B. 47, 1627). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 290—291°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, löslich in Alkohol und Nitrobenzol, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin.

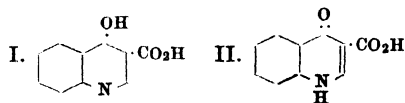
2-Oxy-chinolin-[carbonsäure-(3)-anilid]-1-oxyd bzw. **1-Oxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(3)-anilid**, **1-Oxy-carbostyryl-carbonsäure-(3)-anilid** $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{O} \cdot \text{NC}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}=\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \end{matrix}$. B. Aus 1-Oxy-chino-

lon-(2)-carbonsäure-(3) durch Kochen mit Thionylchlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Anilin in Benzol unter Kühlung (H., W., B. 47, 2891). — Krystalle (aus Alkohol). F: 264—265°. Löslich in heißem Eisessig, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. Die Lösung in verd. Alkalilauge ist gelb. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rote Färbung.

3. 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) bzw.

4-Oxo-1,4-dihydro-chinolin-carbonsäure-(3), Chinolon-(4)-carbonsäure-(3)

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3\text{N}$, Formel I bzw. II (vgl. a. No. 4) (S. 232). B. Aus dem Amid beim Kochen mit Salz-



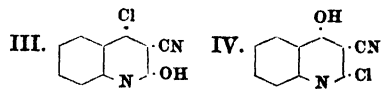
säure (D: 1,1) oder beim Behandeln mit Natriumnitrit oder Kaliumnitrit in schwefelsaurer Lösung (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, J. pr. [2] 94, 221). Beim Kochen von 2,4-Dichlor-3-cyan-chinolin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (GABRIEL, B. 51, 1505).

Amid $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = \text{NC}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. B. Aus 4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2,3)-amid-(3) beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Eisessig (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, J. pr. [2] 94, 219). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser oder verd. Säuren), Krystalle mit 1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ (aus Eisessig). F: 283° (geringe Zersetzung). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,1) sowie beim Behandeln mit Kaliumnitrit oder Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3); beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,1) im Rohr auf 200° erhält man 4-Oxy-chinolin. Bei Einw. von Kaliumhypobromit entsteht 3-Brom-4-oxy-chinolin.

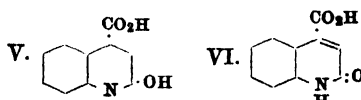
4. Derivat der 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) oder der 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

4(oder 2)-Chlor-2(oder 4)-oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-nitril, 4(oder 2)-Chlor-2(oder 4)-oxy-3-cyan-chinolin $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ON}_2\text{Cl}$, Formel III oder IV. B.

Bei kurzem Kochen von 2,4-Dioxy-3-cyan-chinolin mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (GABRIEL, B. 51, 1505). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Ist bei 280° nicht geschmolzen.

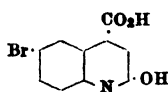


5. 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4), 2-Oxy-cinchoninsäure bzw. **2-Oxo-1,2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), Chinolon-(2)-carbonsäure-(4)** $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3\text{N}$, Formel V bzw. VI, **Carbostyryl-carbonsäure-(4)** (S. 232). B. Aus Isatin und Malonsäure beim Erhitzen in Eisessig auf 100—120° (BORSCHKE, JACOBS, B. 47, 358).



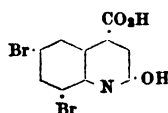
2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester, 2-Oxy-cinchoninsäure-äthylester $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (S. 233). B. Aus 2-Oxy-cinchoninsäure beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (B., J., B. 47, 359).

6-Brom-2-oxy-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Brom-2-oxy-cinchoninsäure $C_{10}H_8O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-isatin beim Erwärmen mit Malonsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (*B.*, J., *B.* 47, 360). — Krystalle. Schmilzt nicht beim Erhitzen im Schwefelsäurebad. Fast unlöslich in heißem Wasser und in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

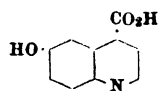


Äthylester $C_{12}H_{10}O_2NBr = NC_6H_4Br(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Brom-2-oxy-cinchoninsäure durch Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure (*B.*, J., *B.* 47, 360). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 220°.

6,8-Dibrom-2-oxy-chinolin-carbonsäure-(4), 6,8-Dibrom-2-oxy-cinchoninsäure $C_{10}H_6O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5,7-Dibrom-isatin beim Erwärmen mit Malonsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (*B.*, J., *B.* 47, 360). — Gelbliches Pulver. Verkohlt beim Erhitzen.



6. 6-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Oxy-cinchoninsäure, Xanthochinsäure $C_{10}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.



6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methoxy-cinchoninsäure, Chininsäure $C_{11}H_9O_2N = NC_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (*S.* 234). *B.* Aus dem Äthylester durch Verseifung mit siedender verdünnter Kalilauge (Pictet, Misner, *B.* 45, 1803). Aus dem Nitril durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge und Wasserstoffperoxyd bei 60—70° (Kaufmann, Peyer, *B.* 45, 1809). Aus Isonitrosochinoxin sowie aus Isonitroso-methylchinoxin (Syst. No. 3636) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (Rabe, Milarch, *A.* 382, 367). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 280° (*Pr.*, Misner; *K.*, Pey.). Die Krystalle fluorescieren bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht intensiv gelbgrün (*R.*, Marschall, *A.* 382, 361 Anm. 3). — Calciumsalz. Brechungsindices der Krystalle: Bolland, *M.* 31, 397.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_2N = NC_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S.* 234). *B.* Aus Brenztraubensäure-äthylester beim Erwärmen mit *p*-Anisidin und Methylal in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Pictet, Misner, *B.* 45, 1803). — Die Krystalle fluorescieren bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht blau (Rabe, Marschall, *A.* 382, 361 Anm. 3). — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureäthylester in Benzol bei Gegenwart von Natriumäthylat im Rohr auf dem Wasserbad β -Oxo- β -[6-methoxy-chinolyl-(4)]-propionsäure-äthylester (*R.*, Paster-Nack, Kindler, *B.* 50, 148; Chininfabr. Zimmer & Co., D. R. P. 268 830; *C.* 1914 I, 312; *Frdl.* 11, 981). Bei der Kondensation mit Propionsäureäthylester in Benzol bei Gegenwart von Natriumäthylat entsteht β -Oxo- β -[6-methoxy-chinolyl-(4)]-isobuttersäure-äthylester (*R.*, Pa., *B.* 46, 1033; *Ch. Z. & Co.*).

Chlorid $C_{11}H_9O_2NCl = NC_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus Chininsäure beim Erhitzen mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (Karrer, *B.* 50, 1504). — $C_{11}H_9O_2NCl + HCl$. Gelbes Krystallpulver.

6-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-chlorid, 6-Äthoxy-cinchoninsäurechlorid $C_{13}H_{11}O_2NCl = NC_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot COCl$. *B.* Aus Äthylidihydrocuprein (Syst. No. 3537) durch Oxydation mit Chromtrioxyd und Erwärmen der entstandenen 6-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(4) mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (*K.*, *B.* 50, 1507). — Hydrochlorid. Gelbes Krystallpulver.

6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-nitril, 6-Methoxy-4-cyan-chinolin, Chininsäurenitril $C_{11}H_8ON_2 = NC_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus 6-Methoxy-4-cyan-chinolin-jodmethylat (*S.* 556) beim Erhitzen im Vakuum (Kaufmann, Peyer, *B.* 45, 1807; Kau., D. R. P. 276 656; *C.* 1914 II, 368; *Frdl.* 11, 980) sowie beim Kochen mit Benzoesäureäthylester oder Anilin (Kau., *B.* 51, 122). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 157°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Toluol, löslich in Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser; die gelbe Lösung in Benzol fluoresciert grün (Kau., P.; Kau., D. R. P. 276 656). — Liefert beim Behandeln mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von kolloidalem Palladium 6-Methoxy-4-aminomethyl-chinolin (Chininfabr. Zimmer & Co., D. R. P. 279 193; *C.* 1914 II, 1174; *Frdl.* 12, 734). Die Lösung in Anisol gibt beim Kochen mit Methylmagnesiumjodid in wenig Äther Methyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-keton (Kau., P., Kunkler, *B.* 45, 3098; Kau., D. R. P. 276 656).

6-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-nitril, 6-Äthoxy-4-cyan-chinolin $C_{13}H_{10}ON_2 = NC_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Aus 6-Äthoxy-4-cyan-chinolin-jodmethylat (*S.* 556), beim Erhitzen im Vakuum (Kaufmann, Kunkler, Peyer, *B.* 46, 60) sowie beim Kochen mit Benzoesäure-äthylester (Kau., *B.* 51, 122). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 118°; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, löslich in Ligroin; die Lösungen sind gelb und fluorescieren bläulichgrün (Kau., Ku., P.). — Die Lösung in Benzol liefert beim Erwärmen mit Methylmagnesiumjodid in wenig Äther Methyl-[6-äthoxy-chinolyl-(4)]-keton (Kau., Ku., P.).

6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-nitril-hydroxymethylat, 6-Methoxy-4-cyan-chinolin-hydroxymethylat $C_{13}H_{13}O_3N_2 = (HO)(CH_2)NC_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CN$. — Jodid $C_{13}H_{13}ON_2 \cdot I$. B. Aus 1-Methyl-6-methoxy-4-cyan-1,4-dihydro-chinolin durch Oxydation mit alkoh. Jod-Lösung in Äther bei Gegenwart von Natriumacetat (KAUFMANN, PEYER, B. 45, 1807) oder in Pyridin (KAU., B. 51, 120). Orangefarbene Nadeln oder rote Prismen (aus Wasser). F: ca. 198° (KAU., P.). Liefert beim Erhitzen im Vakuum (KAU., P.; KAU., D. R. P. 276656; C. 1914 II, 368; *Frdl.* 11, 980) sowie beim Kochen mit Anilin oder Benzoesäureäthylester (KAU.) 6-Methoxy-4-cyan-chinolin.

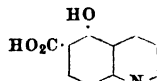
6-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-nitril-hydroxymethylat, 6-Äthoxy-4-cyan-chinolin-hydroxymethylat $C_{15}H_{15}O_3N_2 = (HO)(CH_2)NC_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot CN$. — Jodid $C_{15}H_{15}ON_2 \cdot I$. B. Aus 6-Äthoxy-chinolin beim Behandeln mit Dimethylsulfat, Zufügen von Kaliumcyanid zu der Lösung des Reaktionsprodukts und Oxydieren des Reaktionsprodukts mit alkoh. Jod-Lösung (KAUFMANN, KUNKLER, PEYER, B. 46, 60; KAU., B. 51, 120). Rote Nadeln (aus Wasser). F: 183—184° (Zers.) (KAU., KU., P.). Liefert beim Erhitzen im Vakuum (KAU., KU., P.) sowie beim Kochen mit Benzoesäureäthylester (KAU.) 6-Äthoxy-4-cyan-chinolin.

7. 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende HO_2C Formel (S. 236). B. Beim Erhitzen von 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester mit Glycerin, Arsensäure und konz. Schwefelsäure auf 140—150° (v. NIEMEN-TOWSKI, SUCHARDA, B. 40, 14). Zur Bildung aus 8-Oxy-chinolin durch Einw. von Tetrachlorkohlenstoff in wäßrig-alkoholischer Kalilauge vgl. v. N., S., B. 40, 18. — Gelbliches Krystallpulver (aus Eisessig). F: 301°. Unlöslich in Aceton. — Beim Kochen in neutralen, sauren oder alkalischen Lösungen erhält man 8-Oxy-chinolin. 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) (?) neben einer bei 272—278° schmelzenden Verbindung. — Die wäßr. Lösung wird bei Einw. von Ferrichlorid grün. — $BaC_{10}H_5O_3N + 2H_2O$. Nadeln. — $C_{10}H_7O_3N + HCl + H_2O$. Nadeln. F: 260° (Zers.). Löst sich in Wasser unter teilweiser Zersetzung. — $2C_{10}H_7O_3N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. F: 240°. Schwer löslich in Wasser.

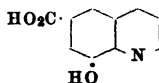


Äthylester $C_{12}H_{11}O_3N = NC_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) beim Erhitzen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, B. 40, 16). — Nadeln (aus Benzol). F: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, löslich in Äther. Sehr leicht löslich in Säuren, löslich in Ammoniak.

8. 5-Oxy-chinolin-carbonsäure-(6) $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Amino-chinolin-carbonsäure-(6) beim Behandeln mit Natriumnitrit in warmer salzsaurer Lösung (BOGERT, FISHER, *Am. Soc.* 34, 1575). — Braune Nadeln (durch Fällen mit Säure aus alkal. Lösung). F: 212° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Eisessig und Pyridin, löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther, Chloroform und Aceton. Löslich in Alkalien und Säuren mit gelblichgrüner Farbe. — Niederschläge mit Metallsalzen: B., F.



9. 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(6) $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Amino-3-oxy-benzoesäure-methylester beim Erhitzen mit Glycerin, Arsensäure und konz. Schwefelsäure auf 155—160° (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, B. 40, 20). — Krystalle (aus Eisessig). F: 284°. Sublimierbar. Schwer löslich in Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Wasser und Äther, unlöslich in Benzol, Toluol und Aceton. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Chinolin-säure. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Phosphorperoxyd auf 240° bildet sich 3,7-Dioxy-[dipyridino-(3'·2':1,2;3'·2'':5,6)-anthrachinon] (?) (Syst. No. 3637). — Die wäßr. Lösung wird bei Zusatz von Ferrichlorid grün. — $NH_4C_{10}H_5O_3N$. Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sofort bei 120° in seine Komponenten. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_{10}H_5O_3N + C_{10}H_7O_3N$. Hellgrauer Niederschlag. — $AgC_{10}H_5O_3N$. Graugelbes Krystallpulver. — $Ba(C_{10}H_5O_3N)_2$. Graues Krystallpulver. — $C_{10}H_7O_3N + HCl$. Gelbbraune Krystalle. F: 312°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_7O_3N + H_2SO_4 + H_2O$. Gelbes Krystallpulver. F: 307°. — $3C_{10}H_7O_3N + H_3PO_4 + 0,5H_2O$. Graugelbes Krystallpulver. F: 285°.

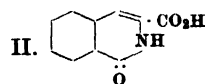
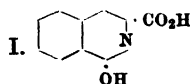


Äthylester $C_{12}H_{11}O_3N = NC_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(6) beim Erhitzen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (v. N., S., B. 40, 22). — Nadeln (aus Benzol), Blättchen (durch Sublimation). F: 147°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, löslich in Äther. Sehr leicht löslich in Säuren, löslich in Alkalien.

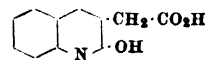
10. 1-Oxy-isochinolin-carbonsäure-(3)

bezw. 1-Oxo-1,2-dihydro-isochinolin-carbonsäure-(3), Isochinolon-(1)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_7O_3N$, Formel I bezw. II, Iso-

carbostyryl-carbonsäure-(3) (S. 237). B. Aus 2-Phenyl-4-[2-carbomethoxy-benzal]oxazol-(5). — (Syst. No. 4330) beim Erhitzen mit 10%iger wäßriger Kalilauge (BAIN, PERKIN, ROBINSON, Soc. 105, 2397).

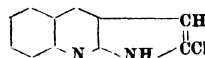
2. [2-Oxy-chinoly]- (3)]-essigsäure, Carbostyryl-essigsäure-(3) $C_{11}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. des-

motrope Form. B. Beim Kochen von Bernsteinsäure-mono-[2-formyl-anilid] (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 357) mit Soda-Lösung oder verd. Natronlauge (PERKIN, ROBINSON, Soc. 103, 1980). — Krystallpulver (aus wäßr. Essigsäure). F: ca. 268—270° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Toluol und in siedendem Wasser.

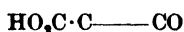
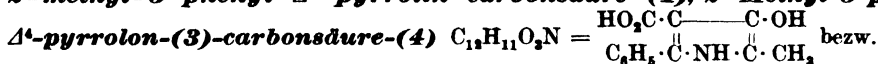


Methylester $C_{11}H_{11}O_3N = NC_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus Carbostyryl-essigsäure-(3) und methylalkoholischer Schwefelsäure (P., R., Soc. 103, 1980). — Nadeln (aus Methanol). F: 175°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform und Toluol, schwer in Petrol-äther.

Amid $C_{11}H_{10}O_3N_2 = NC_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Methylester und konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr bei 100° (P., R., Soc. 103, 1981). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: ca. 258°; zersetzt sich bei 265—270°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton und Toluol, leicht in siedendem Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid 5'-Chlor-[pyrrol-2':3':2.3-chinolin] (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3486).

3. Oxy-carbonsäuren $C_{12}H_{11}O_3N$.

1. 3-Oxy-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(4) bezw. 3-Oxo-2-methyl-5-phenyl-Δ⁴-pyrrolin-carbonsäure-(4), 2-Methyl-5-phenyl-Δ⁴-pyrrolon-(3)-carbonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_3N$ =



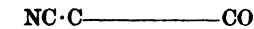
Nitril, 3-Oxy-2-methyl-5-phenyl-4-cyan-pyrrol bezw. 2-Methyl-5-phenyl-

4-cyan-Δ⁴-pyrrolon-(3) $C_{12}H_{10}ON_2 =$ $NC \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \text{OH} \\ \text{C}_6H_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ bezw. $NC \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \text{CO} \\ \text{C}_6H_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ B.

Aus Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) und Milchsäure in absol. Alkohol im Rohr bei 150° (v. MEYER, J. pr. [2] 90, 51). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 170° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° 3-Oxy-2-methyl-5-phenyl-pyrrol.

1-Acetyl-3-oxy-2-methyl-5-phenyl-4-cyan-pyrrol bezw. 1-Acetyl-2-methyl-

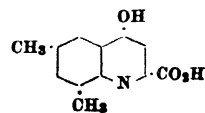
5-phenyl-4-cyan-Δ⁴-pyrrolon-(3) $C_{14}H_{13}O_3N_2 =$ $NC \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \text{OH} \\ \text{C}_6H_5 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ bezw.



B. Aus der vorangehenden Verbindung und Acetanhydrid (v. M., J. pr. [2] 90, 51). — Krystalle. F: 185° (Braunfärbung).

2. 4-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin-carbonsäure-(2)

$C_{12}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Oxydation von 4-Methoxy-6.8-dimethyl-2-styryl-chinolin mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung und wiederholtes Abdampfen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (SPÄTH, M. 40, 110). — Schmilzt nach Reinigung durch Auflösen in verd. Ammoniak und Ausfällen mit verd. Salzsäure bei 250° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen auf 260—280° 4-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin.



h) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3N$.

6-Oxy-2-phenyl-pyridin-carbonsäure-(5), 2-Oxy-6-phenyl-nicotinsäure $C_{15}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. $B.$ $HO_2C \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \cdot C_6H_5$
 Bei der Oxydation von 8-Oxy-2-phenyl-chinolin oder 8-Methoxy-2-phenyl-chinolin mit Permanganat in essigsaurer Lösung oder von 6-Äthoxy-2-phenyl-chinolin oder 6-Amino-2-phenyl-chinolin mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 312098; C. 1919 II, 852; *Frdl.* 13, 832). — Krystalle. F: 287—288° (bei raschem Erhitzen). Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther. Löslich in Alkalien und Soda-Lösung, schwer löslich in Mineralsäuren. — Liefert beim Erhitzen auf 300° 6-Oxy-2-phenyl-pyridin. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine rötlich-braune Färbung.

i) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_3N$.

3-Oxy-2-phenyl-indol-carbonsäure-(6), 2-Phenyl-indoxyl-carbonsäure-(6) $C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. $HO_2C \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{array} \cdot \begin{array}{c} \text{C-OH} \\ | \\ \text{C-C}_6\text{H}_5 \end{array}$

2-Phenyl-indoxyl-carbonsäure-(6)-äthylester $C_{17}H_{15}O_3N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array} \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. $B.$ Durch Reduktion von 2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6)-äthylester-oxim-(1) (S. 581) mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit Zinkstaub und Eisessig (PFEIFFER, A. 411, 125). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 183—188° (Zers.). Löslich in Äther mit blauer Fluorescenz.

O-Acetyl-2-phenyl-indoxyl-carbonsäure-(6)-äthylester $C_{19}H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{C(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array} \cdot C_6H_5$. $B.$ Beim Erwärmen von 2-Phenyl-indoxyl-carbonsäure-(6)-äthylester mit Acetanhydrid (Pf., A. 411, 125). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 187—190°.

2-Phenyl-indoxyl-carbonsäure-(6)-nitril, 2-Phenyl-6-cyan-indoxyl $C_{15}H_{10}ON_2 = NC \cdot C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array} \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. $B.$ Bei der Reduktion von 2-Phenyl-6-cyan-isatogen (S. 581), 2-Phenyl-6-cyan-isatogen-oxim-(1) (S. 581) oder 2-Phenyl-6-cyan-isatogen-[oxim-(1)-acetat] (S. 581) mit Zinkstaub und Eisessig (Pf., A. 411, 117, 118, 119). — Silbergraue Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Essigsäure). F: ca. 215° (Zers.). Sehr leicht löslich in Essigester, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Chloroform. Die Lösungen in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig zeigen blaue, bei Einw. von Luft allmählich verschwindende Fluorescenz. Löslich in Kalilauge mit gelber Farbe; die Lösung wird allmählich farblos.

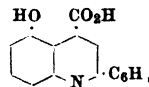
O-Acetyl-2-phenyl-6-cyan-indoxyl $C_{17}H_{11}O_2N_2 = NC \cdot C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{C(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array} \cdot C_6H_5$. $B.$ Beim Erwärmen von 2-Phenyl-6-cyan-indoxyl mit Acetanhydrid (Pf., A. 411, 120). — Nadeln (aus Eisessig). F: 190—191°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Unlöslich in verd. Kalilauge.

2-β-Phenyl-β-[3-oxy-indolyl-(2)]-propionsäure, β-[3-Oxy-indolyl-(2)]-hydroz[imtsäure $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array} \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Form.

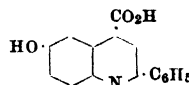
α,β-Dibrom-β-phenyl-β-[3-oxy-indolyl-(2)]-propionsäure, Dibromid der β-[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure $C_{17}H_{13}O_3NBr_2 = C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array} \cdot C \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Form. $B.$ Aus β-[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure (S. 560) und Brom in Eisessig (SCHOLTZ, B. 51, 1660). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig).

k) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_3N$.1. Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{11}O_3N$.

1. **5-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 5-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Neben 7-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) aus 3-Amino-phenol, Benzaldehyd und Brenztraubensäure (DOHRN, *Bio. Z.* **43**, 241). — F: 225°.

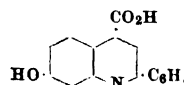


2. **6-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

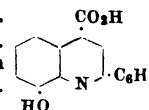


3. **8-Methoxy-2-[4-jod-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 8-Methoxy-2-[4-jod-phenyl]-cinchoninsäure** $C_{17}H_{13}O_3NI = NC_6H_4(C_6H_4I)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. B. Aus p-Anisidin, 4-Jod-benzaldehyd und Brenztraubensäure in alkoh. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 288303; C. 1915 II, 1268; *Frdl.* **12**, 714). — Krystalle (aus Alkohol). F: 285°. Schwer löslich in heißem Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform. Löslich in Natronlauge, Soda-Lösung und Ammoniak.

3. **7-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 7-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 246). B. {Beim Kochen von Benzaldehyd . . . (BORSCHKE, *B.* **41**, 3889)}, neben 5-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (DOHRN, *Bio. Z.* **43**, 241).



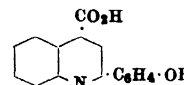
4. **8-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 8-Oxy-2-phenyl-cinchoninsäure** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 247). V. Findet sich im menschlichen Harn nach Verabreichung von Atophan (*S.* 518) (SKÓRCZEWSKI, SOHN, *C.* **1912 I**, 1790; **1913 I**, 1297; DOHRN, *Bio. Z.* **43**, 240) und von 8-Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (D., *Bio. Z.* **43**, 243). — F: 245° (korr.) (D.). — Farb- und Fällungsreaktionen: Sk., S., *C.* **1912 II**, 1381; **1913 I**, 1297.



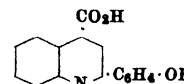
5. **8-Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 8-Methoxy-2-phenyl-cinchoninsäure** $C_{17}H_{13}O_3N = NC_6H_4(C_6H_4)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (*S.* 247). Geht im menschlichen Organismus in 8-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (s. o.) über (DOHRN, *Bio. Z.* **43**, 243).

6. **Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-isoamylester** $C_{22}H_{29}O_3N = NC_6H_4(C_6H_4)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. B. Aus dem Natriumsalz der 8-Methoxy-2-phenyl-cinchoninsäure und Isoamylchlorid im Rohr bei 190–205° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 287969; *C.* **1915 II**, 1124; *Frdl.* **12**, 711). — Goldgelbes Öl. Kp_{13} : 284–286°.

5. **2-[2-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2-Oxy-phenyl]-cinchoninsäure** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 247). B. Aus Isatin und 2-Oxy-acetophenon in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Alkalilauge auf dem Wasserbad (KALLE & Co., D. R. P. 284233; *C.* **1915 II**, 109; *Frdl.* **12**, 720). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol), bräunlich-gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 240–241°. — Über eine Verbindung mit Tannin vgl. K. & Co., D. R. P. 287993; *C.* **1915 II**, 1160; *Frdl.* **12**, 721.

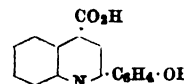


6. **2-[3-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3-Oxy-phenyl]-cinchoninsäure** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Oxy-benzaldehyd, Anilin und Brenztraubensäure in Alkohol, erst in der Kälte, dann bei Siedetemperatur (KALLE & Co., D. R. P. 284233; *C.* **1915 II**, 109; *Frdl.* **12**, 720). — F: 325–330°.



Äthylester $C_{18}H_{19}O_3N = NC_6H_4(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbliche Nadeln. F: 84° (K. & Co., D. R. P. 284233; *C.* **1915 II**, 109; *Frdl.* **12**, 720).

7. **2-[4-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-phenyl]-cinchoninsäure** $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Anilin, 4-Oxy-benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol, erst in der Kälte, dann bei Siedetemperatur (KALLE & Co., D. R. P. 284233; *C.* **1915 II**, 109; *Frdl.* **12**, 720). Aus Isatin und 4-Oxy-acetophenon in heißer wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge (K. & Co., D. R. P. 284233). — Grünlichgelbes mikrokristallinisches Pulver. F: ca. 330°. Schwer löslich oder unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Über eine Verbindung mit Tannin vgl. K. & Co., D. R. P. 287993; *C.* **1915 II**, 1160; *Frdl.* **12**, 721.



8. **[4-Methoxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Methoxy-phenyl]-cinchoninsäure** $C_{17}H_{13}O_3N = NC_6H_4(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. B. Aus Anilin, Anisaldehyd

und Brenztraubensäure in siedendem Alkohol (CIUSA, LUZZATTO, *R. A. L.* [5] **22** I, 305; *G.* **44** I, 65). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 217°. Gibt mit Alkalien farblose Lösungen. — Beeinflusst die Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen nicht.

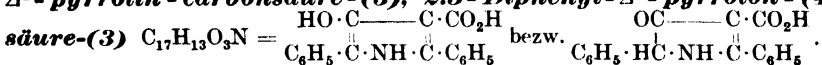
2-[4-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{18}H_{15}O_3N = NC_9H_5(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Fast farblose Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 208° (KALLE & Co., D. R. P. 284233; *C.* **1915** II, 109; *Frdd.* **12**, 720).

2-[4-Methoxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4)-acetonylester $C_{20}H_{17}O_4N = NC_9H_5(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz, der 2-[4-Methoxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4) und Chloraceton in siedendem Toluol (BAYER & Co., D. R. P. 267209; *C.* **1913** II, 2015; *Frdd.* **11**, 976). — F: 180—181°.

2-[4-Methoxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4)-[2-carboxy-phenylester] $C_{24}H_{17}O_5N = NC_9H_5(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[4-Methoxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4) durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Thionylchlorid und mit Salicylsäure in heißem Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 261028; *C.* **1913** II, 191; *Frdd.* **11**, 974). — Nadeln. F: 132°.

2. Oxy-carbonsäuren $C_{17}H_{13}O_3N$.

1. 4-Oxy-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) bzw. **4-Oxo-2.5-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin-carbonsäure-(3)**, **2.5-Diphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)** $C_{17}H_{13}O_3N =$

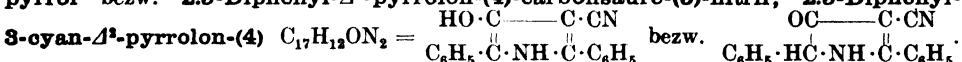


4-Oxy-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-amid bzw. **2.5-Diphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-amid** $C_{17}H_{14}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{ccc} \text{HO} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 & \text{bzw.} & \\ | & & | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 & & \end{array}$$

$\text{OC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Diphenyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolon-(4) (s. u.) mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 50). — Prismen (aus Eisessig oder Alkohol). F: ca. 255° (Zers.).

4-Oxy-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-nitril, **4-Oxy-2.5-diphenyl-3-cyan-pyrrol** bzw. **2.5-Diphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-nitril**, **2.5-Diphenyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolon-(4)** $C_{17}H_{13}ON_2 =$



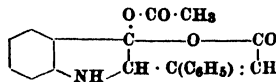
B. Aus Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) und Mandelsäure in Alkohol im Rohr bei 150° (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 48). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht gegen 200° und ist bei 230° geschmolzen. Leicht löslich in Essigester und Chloroform, schwer in Äther, Benzol und Ligroin, sehr schwer in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° 2.5-Diphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(4) (S. 232). Gibt mit Hydroxylamin ein Oxim (S. 688), mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon (S. 691).

1-Acetyl-4-oxy-2.5-diphenyl-3-cyan-pyrrol bzw. **1-Acetyl-2.5-diphenyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolon-(4)** $C_{19}H_{14}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{ccc} \text{HO} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CN} & \text{bzw.} & \\ | & & | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 & & \end{array}$$

$\text{OC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CN}$. *B.* Aus 2.5-Diphenyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolon-(4) (s. o.) und siedendem Acetanhydrid (v. M., *J. pr.* [2] **90**, 49). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 134°.

2. β -[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure bzw. **β -[3-Oxo-indolyl-(2)]-zimtsäure** $C_{17}H_{13}O_3N = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH}) \text{---} \text{C} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}) \text{---} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (β -Indoxylzimtsäure). *B.* Beim Erwärmen des Lactams (S. 467) mit wäBrig-alkoholischer Kalilauge (SCHOLTZ, *B.* **51**, 1650). — Nadeln (aus Eisessig). F: 300° (Zers.) (SCH.). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (SCH.). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4300) (SCH.; vgl. WEGSCHNEIDER, *B.* **52**, 1705). Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig β -[3-Phenylhydrazino-indolyl-(2)]-zimtsäure (S. 691) (SCH.). — $\text{NaC}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (SCH.).



¹⁾ Möglicherweise kommt der Verbindung eine betainartige Konstitution zu.

1) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_3N$.1. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{13}O_3N$.1. 6-Oxy-2.4-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Oxy-2.4-diphenyl-nicotinsäure $C_{18}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 6-Oxy-2.4-diphenyl-3-cyan-pyridin $C_{18}H_{11}ON_2 = NC_6H_5(C_6H_5)_2(OH) \cdot CN$. B. Beim Erhitzen von Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) mit α -Oxy-isobuttersäure in Alkohol auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 45). — Nadeln (aus wäbr. Aceton). Erweicht bei 143° ; F: 192° . Unlöslich in Wasser.

6-Äthoxy-2.4-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 6-Äthoxy-2.4-diphenyl-3-cyan-pyridin $C_{20}H_{15}ON_2 = NC_6H_5(C_6H_5)_2(O \cdot C_2H_5) \cdot CN$. B. Aus Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) durch Einw. von Glykolsäure (v. M., *J. pr.* [2] 90, 44) oder von Äpfelsäure in Alkohol bei 140° (v. M., *J. pr.* [2] 90, 46). — Nadeln (aus wäbr. Aceton). F: $141-142^\circ$.

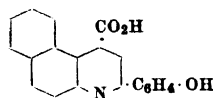
2. 4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-2.6-diphenyl-nicotinsäure (2.6-Diphenyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3)) $C_{18}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. B. Beim Kochen von 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin (S. 473) mit starker alkoholischer Kalilauge (PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, *Ж.* 43, 1196; B. 44, 2828). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: $243-245^\circ$ (Zers.). Löslich in Essigsäure, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in 4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin über. — $Ba(C_{18}H_{13}O_3N)_2$.

2. 6-Oxy-2.4-di-p-tolyl-pyridin-carbonsäure-(3), 6-Oxy-2.4-di-p-tolyl-nicotinsäure $C_{20}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

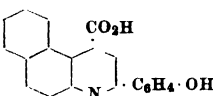
Nitril, 6-Oxy-2.4-di-p-tolyl-3-cyan-pyridin $C_{20}H_{15}ON_2 = NC_6H_4(C_6H_4 \cdot CH_3)_2(OH) \cdot CN$. B. Beim Erhitzen von p-Toluacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 334) mit Bernsteinsäure in Alkohol auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 42). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 265° .

m) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_3N$.Oxy-carbonsäuren $C_{30}H_{13}O_3N$.

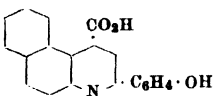
1. 2-[2-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure („o-Oxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure“) $C_{30}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel (S. 249). Bewirkt beim Menschen geringe Vermehrung der Harnsäure-Ausscheidung (CIUSA, LUZZATTO, *R. A. L.* [5] 22 I, 307, G. 44 I, 70).



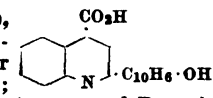
2. 2-[3-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure („m-Oxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure“) $C_{30}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Oxy-benzaldehyd, Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in siedendem Alkohol (PAULY, v. BUTTLAR, A. 383, 278). — Gelbliches Krystallpulver. F: $284,5^\circ$.



3. 2-[4-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure („p-Oxyphenyl- β -naphthocinchoninsäure“) $C_{30}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Oxy-benzaldehyd, Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in siedendem Alkohol (PAULY, v. BUTTLAR, A. 383, 278). — Hellgelbes Krystallpulver. F: $325,5^\circ$.



4. 2-[1-Oxy-naphthyl-(2)]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[1-Oxy-naphthyl-(2)]-cinchoninsäure $C_{30}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Isatin und 2-Acetyl-naphthol-(1) in heißer wäbrg-alkoholischer Kalilauge (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 284232; C. 1915 II, 54; *Frdl.* 12, 718). — F: 295° . Löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol.

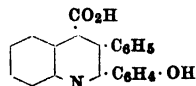


n) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3N$.

3-Phenyl-2-[4-oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4),

3-Phenyl-2-[4-oxy-phenyl]-cinchoninsäure $C_{22}H_{15}O_3N$,

s. nebenstehende Formel.



3-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-cinchoninsäure $C_{23}H_{17}O_3N = NC_9H_4(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. B. Aus 4-Methoxy-desoxybenzoin und Isatin in siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 249765; C. 1912 II, 653; *Frdl.* 11, 968). Durch Verseifung des Amids (s. u.) mit konz. Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 290703; C. 1916 I, 645; *Frdl.* 12, 724). — Blättchen. F: 291°.

Amid $C_{23}H_{19}O_3N_2 = NC_9H_4(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Durch Erhitzen von 4-Methoxy-desoxybenzoin und Isatin mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf 130° unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 290703; C. 1916 I, 645; *Frdl.* 12, 724). — F: 314°.

2. Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-1}O_4N$.

3,4-Dioxy-piperidin-carbonsäure-(3), 3,4-Dioxy-hexahydronicotin-

säure, 3,4-Dioxy-nipecotinsäure $C_6H_{11}O_4N = \begin{matrix} H_3C \cdot CH(OH) \cdot C(OH) \cdot CO_2H \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_3C \qquad \qquad \qquad NH \qquad \qquad \qquad CH_2 \end{matrix}$.

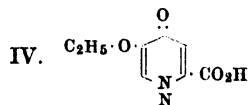
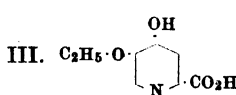
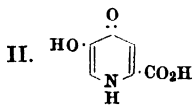
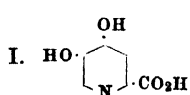
1-p-Toluolsulfonyl-3,4-dioxy-piperidin-carbonsäure-(3), 1-p-Toluolsulfonyl-

3,4-dioxy-nipecotinsäure $C_{13}H_{17}O_6NS = \begin{matrix} H_3C \qquad \qquad \qquad CH(OH) \qquad \qquad \qquad C(OH) \cdot CO_2H \\ | \qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad | \\ H_3C \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Aus

N-p-Toluolsulfonyl-guvacin (S. 490) durch Einw. von Permanganat in kalter verdünnter Kalilauge (FREUDENBERG, B. 51, 981). — Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 213—214° (korr.; Zers.). Löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton und heißem Wasser, sehr schwer in Essigester, Chloroform und Benzol.

b) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$.1. Oxy-carbonsäuren $C_6H_5O_4N$.

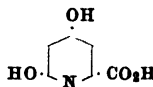
1. 4,5-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4,5-Dioxy-picolinsäure bzw. 5-Oxy-4-oxo-1,4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(2), 5-Oxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) $C_6H_5O_4N$, Formel I bzw. II, Komenaminsäure (S. 251). B. Durch Kochen von 4-Oxy-5-äthoxy-pyridin-carbonsäure-(2) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,74) (PERATONER, G. 41 II, 672). — F: 270° (Zers.).



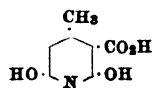
4-Oxy-5-äthoxy-pyridin-carbonsäure-(2) bzw. 5-Äthoxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) $C_8H_9O_4N$, Formel III bzw. IV. B. Aus Äthylätherkomsäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 531) und konzentriertem wäßrigem Ammoniak in der Wärme (PERATONER, G. 41 II, 671). Aus 1-Oxy-5-äthoxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) (S. 607) oder ihrem Äthylester durch Reduktion mit Zinn und verd. Salzsäure (P.). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung: 235° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,74) Komenaminsäure. — Gibt mit Eisenchlorid eine orangefarbene Färbung.

2. 4,6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2), 4,6-Dioxy-picolin-säure $C_6H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.

Äthylester $C_8H_9O_4N = NC_6H_4(OH)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 4-Äthoxy-pyridon-(2)-carbonsäure-(6)-äthylester beim Kochen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (WISLIGENUS, SCHÖLLKOFF, J. pr. [2] 95, 297). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198—200°.

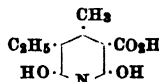


2. 2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2,6-Dioxy-4-methyl-nicotinsäure, α,α' -Dioxy- γ -picolin- β -carbonsäure $C_7H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.



2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, α,α' -Dioxy- β -cyan- γ -picolin (β -Methyl- γ -cyan-glutaconsäure-imid) $C_7H_5O_4N_2 = NC_6H_4(OH)_2CN$ (S. 258). — $Cu(C_7H_5O_4N_2)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Monoklin prismatisch (BALZAC, *R. A. L.* [5] 24 II, 134).

3. 2,6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2,6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-nicotinsäure $C_9H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.

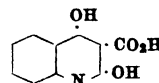


Nitril, 2,6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-3-cyan-pyridin (β -Methyl- α -äthyl- γ -cyan-glutaconsäure-imid) $C_9H_9O_4N_2 = NC_6H_4(C_2H_5)(OH)_2CN$ (S. 261). B. Zur Bildung aus Cyanessigester und α -Äthyl-acetessigsäureamid in Ammoniak vgl. RUZICKA, FORNASIER, *Helv.* 2, 343. — $NH_4C_9H_9O_4N_2$. F: ca. 315°.

c) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4N$.

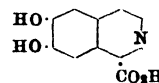
Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_8O_4N$.

1. 2,4-Dioxy-chinolin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-carbostyryl-carbonsäure-(3) $C_{10}H_8O_4N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.



Nitril, 2,4-Dioxy-3-cyan-chinolin $C_{10}H_6O_4N_2 = NC_8H_4(OH)_2CN$. B. Beim Erwärmen von 2-[2-Carboxy-benzamino]-benzoylcyanessigsäureäthylester (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 708) mit Eisessig (GABRIEL, *B.* 51, 1503). — Nadeln. Sintert von ca. 270° an und schmilzt etwas oberhalb 300° (Zers.). Löslich in ca. 200 Tln. siedendem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Löslich in Alkalien und Ammoniak. Neutralisiert 1 Mol Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphoniumjodid 2,4-Dioxy-chinolin. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 2,4-Dichlor-3-cyan-chinolin. — Gibt mit Eisenchlorid in siedendem Alkohol eine rotgelbe Färbung. — $AgC_{10}H_8O_4N_2$. Pulvriger Niederschlag.

2. 6,7-Dioxy-isochinolin-carbonsäure-(1) $C_{10}H_8O_4N$, s. nebenstehende Formel.

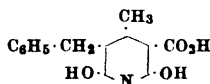


6,7-Dimethoxy-isochinolin-carbonsäure-(1) $C_{12}H_{10}O_6N = NC_{10}H_8(OCH_3)_2CO_2H$ (S. 263). B. Bei der Oxydation von Emetin (s. 4. Hauptabt., Alkaloide) mit Permanganat in wäßr. Aceton (CARE, PYMAN, *Soc.* 105, 1630). — F: 208° (korr.) (C., P.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: DOBBIE, FOX, *Soc.* 105, 1640.

d) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4N$.

2,6-Dioxy-4-methyl-5-benzyl-pyridin-carbonsäure-(3),

2,6-Dioxy-4-methyl-5-benzyl-nicotinsäure $C_{14}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.



Nitril, 2,6-Dioxy-4-methyl-5-benzyl-3-cyan-pyridin (β -Methyl- α -benzyl- γ -cyan-glutaconsäure-imid) $C_{14}H_{13}O_4N_2 = NC_{12}H_{11}(CH_3)(OH)_2CN$ (S. 265). — $Cu(C_{14}H_{13}O_4N_2)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Triklin (BALZAC, *R. A. L.* [5] 24 II, 136). D²⁵: 1,424.

e) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-19}O_4N$.

1. 3-Oxy-2-[4-oxy-phenyl]-indol-carbonsäure-(6), 2-[4-Oxy-phenyl]-indoxyl-carbonsäure-(6) $C_{15}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.

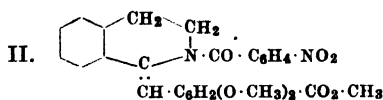
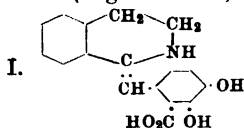


2-[4-Methoxy-phenyl]-indoxyl-carbonsäure-(6)-nitril, 2-[4-Methoxy-phenyl]-6-cyan-indoxyl $C_{18}H_{15}O_3N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} C(OH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 2-[4-Methoxy-phenyl]-6-cyan-isatogen (S. 614) durch Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig (PREIFFER, A. 411, 146). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich bei 180° braun; F: 203° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzol mit blauer Fluorescenz. Sehr leicht löslich in Natronlauge mit gelber Farbe.

O-Acetyl-2-[4-methoxy-phenyl]-6-cyan-indoxyl $C_{18}H_{14}O_3N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} C(O \cdot CO \cdot CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 2-[4-Methoxy-phenyl]-6-cyan-indoxyl bei 1-tägigem Erwärmen mit Acetanhydrid (Pr., A. 411, 147). — Nadeln (aus Eisessig). F: 204°. Die Lösungen in Äther, Benzol und Eisessig fluorescieren nur sehr schwach. Unlöslich in kalter wäßriger Natronlauge.

2. 1-[3,4-Dioxy-2-carboxy-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{17}H_{15}O_4N$, Formel I.

2-[2-Nitro-benzoyl]-1-[3,4-dimethoxy-2-carbomethoxy-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{27}H_{21}O_7N_2$, Formel II. B. Beim Aufbewahren einer Lösung von Opian-säuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 484) und N-[2-Nitro-benzoyl]-tetrahydroisochinolin in



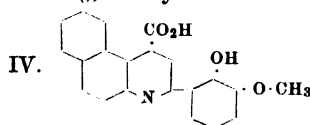
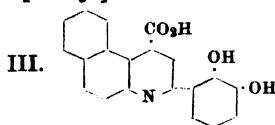
konz. Schwefelsäure (PICTET, GAMS, B. 44, 2041). — Rotgelbes, krystallinisches Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 110—112°. Löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 140—150° und Ansäuern der Lösung 2-Nitro-benzoesäure und das Lactam des 1-[3,4-Dimethoxy-2-carboxy-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolins (S. 472).

f) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-27} O_4 N$.

Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{13}O_4N$.

1. 2-[2,3-Dioxy-phenyl]-5,6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2,3-Dioxy-phenyl]-5,6-benzo-cinchoninsäure $C_{20}H_{13}O_4N$, Formel III.

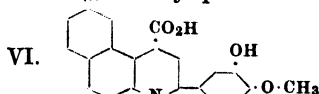
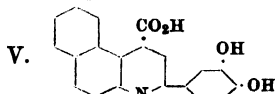
2-[2-Oxy-3-methoxy-phenyl]-5,6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2-Oxy-3-methoxy-phenyl]-5,6-benzo-cinchoninsäure („o-Oxy-m-methoxy-phenyl-“)



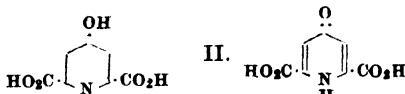
β-naphthocinchoninsäure“) $C_{20}H_{13}O_4N$, Formel IV. B. Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (PAULY, v. BUTTLAR, A. 383, 278). — Krystallpulver. F: 251°.

2. 2-[3,4-Dioxy-phenyl]-5,6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3,4-Dioxy-phenyl]-5,6-benzo-cinchoninsäure („m,p-Dioxy-phenyl-β-naphthocinchoninsäure“) $C_{20}H_{13}O_4N$, Formel V. B. Aus Protocatechualdehyd, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (PAULY, v. BUTTLAR, A. 383, 278). — Orangefelbes krystallinisches Pulver. F: 317,5°. — Gibt in soda-alkalischer Lösung mit Eisenchlorid eine bräunlichrote Färbung.

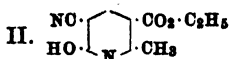
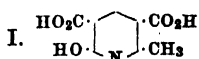
2-[3-Oxy-4-methoxy-phenyl]-5,6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3-Oxy-4-methoxy-phenyl]-5,6-benzo-cinchoninsäure („m-Oxy-p-methoxy-phenyl-“)



β-naphthocinchoninsäure“) $C_{21}H_{15}O_4N$, Formel VI. B. Aus Isovanillin, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (P., v. B., A. 383, 278). — Citronengelbes Krystallpulver. F: 295°.

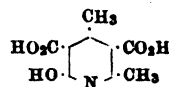


**2. 6-Oxy-2-methyl-pyridin-dicarbon-
säure-(3,5), α' -Oxy- α -picolin-
 β,β' -dicarbonsäure** $C_6H_7O_5N$, Formel I.



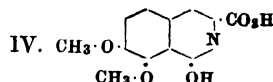
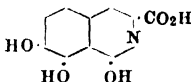
6-Oxy-2-methyl-pyridin-dicarbon- säure-(3,5)-äthylester-(3)-nitril-(5), 6-Oxy-2-methyl-5-cyan-nicotinsäureäthylester, α' -Oxy- β' -cyan-picolin- β -carbonsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_5N_2$, Formel II (S. 270). B. Aus α -Äthoxymethylen-acetessigsäureäthylester und Cyanessigeste in konz. Ammoniak (SEN-GUPTA, Soc. 107, 1363). — F: 212° bis 213°.

**3. 6-Oxy-2,4-dimethyl-pyridin-dicarbon-
säure-(3,5), α' -Oxy- α,γ -lutidin- β,β' -dicarbonsäure** $C_8H_9O_5N$, s. neben-
stehende Formel. B. Aus 6-Amino-2,4-dimethyl-pyridin-dicarbon- säure-(3,5)
durch Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und Kochen der
erhaltenen Diazoniumsalz-Lösung (KIRPAL, REIMANN, M. 38, 255). — Nadeln mit $1 H_2O$
(aus Wasser). F: 232°. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 6-Oxy-2,4-dimethyl-
pyridin.



d) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-13} O_5 N$.

**1,7,8-Trioxo-isochinolin-
carbonsäure-(3), 7,8-Dioxy-
isocarbo-
styryl-carbon-
säure-(3)** $C_{10}H_7O_5N$, Formel III, bezw. desmotrope Form.



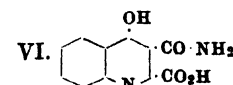
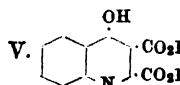
**1-Oxy-7,8-dimethoxy-isochinolin-carbonsäure-(3), 7,8-Dimethoxy-isocarbo-
styryl-carbonsäure-(3)** $C_{12}H_{11}O_5N$, Formel IV. B. Aus 2-Phenyl-4-[3,4-dimethoxy-2-carbo-
methoxy-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4331) durch Behandeln mit Eisessig-Schwefelsäure
oder besser durch Erhitzen mit wäbr. Kalilauge und Ansäuern der erhaltenen Lösung (BAIN,
PERKIN, ROBINSON, Soc. 105, 2398). — Nadeln (aus Eisessig). F: 261° (Zers.). Löslich in
siedendem Wasser, sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Reagiert nicht mit
salpetriger Säure und mit Diazoniumsalzen. — Gibt in wäbriger oder alkoholischer Lösung
mit Eisenchlorid eine braunviolette Färbung.

Methylester $C_{13}H_{13}O_5N = NC_6H_3(OH)(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen der
Säure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (B., P., R., Soc. 105, 2399). — Nadeln (aus
Methanol). F: 195°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Löslich in konz.
Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol
eine grüne, bei Zusatz von Wasser in Blau übergehende Färbung. Liefert in alkalischer oder
essigsaurer Lösung mit Diazoniumsalz-Lösungen rote Azofarbstoffe.

Äthylester $C_{14}H_{15}O_5N = NC_6H_3(OH)(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Analog dem Methylester
(B., P., R., Soc. 105, 2399). — Prismen (aus Alkohol). F: 179°. Schwer löslich in organischen
Lösungsmitteln. — Gibt mit Natriumnitrit und Eisessig eine gelbe krystallinische Verbindung
vom Schmelzpunkt 257°. Verhält sich gegen konz. Schwefelsäure, gegen Eisenchlorid und
gegen Diazoniumsalz-Lösungen wie der Methylester.

e) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-15} O_5 N$.

4-Oxy-chinolin-dicarbon- säure-(2,3)
 $C_{11}H_7O_5N$, Formel V.

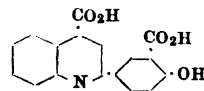


**4-Oxy- chinolin - dicarbonsäure - (2,3)-
amid-(3)** $C_{11}H_8O_5N_2$, Formel VI. B. Beim Auf-
bewahren einer Lösung von [4-Oxy-chinolin-dicarbon- säure-(2,3)]-imid (Syst. No. 3636) in
sehr verd. Ammoniak (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, J. pr. [2] 94, 217). Aus 4,5,7-Trioxo-
2,3-benzo-1,6-naphthylridin (Syst. No. 3636) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkali-
Lösung (v. N., S.). — Krystallisiert aus mit Salzsäure angesäuerten Lösungen je nach den
Konzentrations-Verhältnissen in wasserfreien Lamellen oder in gelblichen Nadeln mit $1 H_2O$.

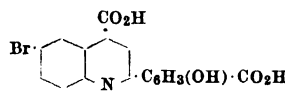
Zersetzt sich bei 200° unter Bildung von 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-amid. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, leichter in Eisessig. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, unlöslich in verd. Mineralsäuren. — Gibt beim Kochen mit Eisessig 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3)-amid. Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100—130° in [4-Oxy-chinolin-dicarbonsäure-(2.3)]-imid über. Gibt mit alk. Kaliumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad 3-Brom-4-oxy-chinolin-carbonsäure-(2).

f) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_5N$.

1. 2-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure $C_{17}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Oxy-3-formyl-benzoesäure, Anilin und Brenztraubensäure in siedendem Alkohol (Höchstes Farb., D. R. P. 293467; C. 1916 II, 532; Frdl. 13, 727). Aus 6-Oxy-3-acetyl-benzoesäure und Isatin beim Erwärmen mit 33%iger Kalilauge (H. F., D. R. P. 293467) oder beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung oder mit Calciumhydroxyd und Wasser (H. F., D. R. P. 303681; C. 1916 I, 499; Frdl. 13, 828). — Gelbliches Pulver. F: 283—284° (Zers.); schwer löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Ligroin und Wasser; leicht löslich in Alkalien (H. F.). — Findet unter der Bezeichnung Hexophan therapeutische Verwendung gegen Gicht und Rheumatismus (ANONYMUS, C. 1916 I, 485; BEECK, C. 1916 I, 1092). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine tief braunrote Färbung (H. F.). — Natriumsalz. Löslich in 6 Thn. Wasser (B.).

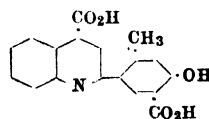


6-Brom-2-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Brom-2-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure $C_{17}H_9O_5NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Brom-isatin und 6-Oxy-3-acetyl-benzoesäure in 33%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (Höchstes Farb., D. R. P. 305885; C. 1916 II, 237; Frdl. 13, 828). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 273°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien.

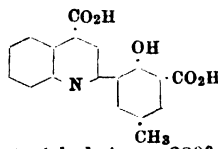


2. Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{13}O_5N$.

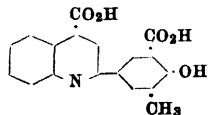
1. 2-[4-Oxy-2-methyl-5-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-2-methyl-5-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Isatin und 6-Oxy-4-methyl-3-acetyl-benzoesäure in 33%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (Höchstes Farb., D. R. P. 293905; C. 1916 II, 619; Frdl. 13, 827). — F: 262°.



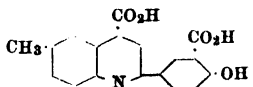
2. 2-[2-Oxy-5-methyl-3-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2-Oxy-5-methyl-3-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Isatin und 6-Oxy-3-methyl-5-acetyl-benzoesäure beim Erwärmen mit 33%iger Kalilauge (Höchstes Farb., D. R. P. 293905; C. 1916 II, 619; Frdl. 13, 827) oder beim Kochen mit Calciumhydroxyd und Wasser (H. F., D. R. P. 303681; C. 1916 I, 499; Frdl. 13, 828). — Rotes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 280°.



3. 2-[4-Oxy-5-methyl-3-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-5-methyl-3-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Isatin und 2-Oxy-3-methyl-5-acetyl-benzoesäure in 33%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (Höchstes Farb., D. R. P. 293905; C. 1916 II, 619; Frdl. 13, 827). — Gelbliches Pulver. F: 276° (Zers.).

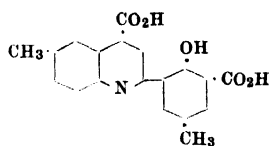


4. 6-Methyl-2-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-2-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure $C_{18}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Methyl-isatin und 6-Oxy-3-acetyl-benzoesäure in 28%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (Höchstes Farb., D. R. P. 305885; C. 1916 II, 237; Frdl. 13, 828). — Orangefarbenes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 280°. Unlöslich in Wasser.



3. 6-Methyl-2-[2-oxy-5-methyl-3-carboxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Methyl-2-[2-oxy-5-methyl-3-carboxy-phenyl]-cinchoninsäure

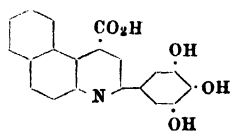
$C_{19}H_{15}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Methyl-isatin und 6-Oxy-3-methyl-5-acetyl-benzoesäure beim Kochen mit Calciumhydroxyd und Wasser (Höchstler Farbw., D. R. P. 305885; *C.* 1918 II, 237; *Frdl.* 13, 828). — Gelbrotes Pulver. Zersetzt sich bei ca. 290°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe.



g) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_5N$.

2-[3.4.5-Trioxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3.4.5-Trioxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure $C_{20}H_{13}O_6N$, s. nebenstehende Formel.

2-[4-Oxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Oxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure $C_{22}H_{17}O_6N = NC_{13}H_7(COOH) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Syringaaldehyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 684), β -Naphthylamin und Brenztraubensäure in siedendem Alkohol (MAUTNER, *A.* 395, 281). — Gelbe Nadeln. *F.*: 275° (Zers.). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.



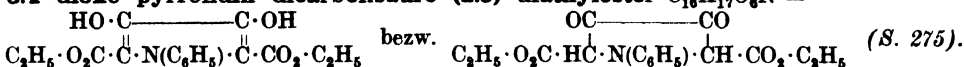
4. Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_6N$.

3.4-Dioxy-pyrrol-dicarbonssäure-(2.5) bzw. 3.4-Dioxo-pyrrolidin-dicarbonssäure-(2.5) $C_6H_5O_6N =$

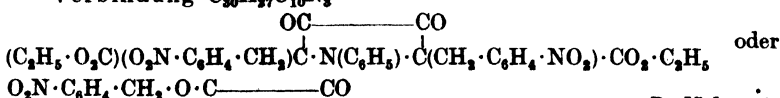
$$\begin{array}{ccc} \text{HO} \cdot \text{C} & \text{---} & \text{C} \cdot \text{OH} \\ | & & | \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} & \text{bzw.} & \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$

1-Phenyl-3.4-dioxy-pyrrol-dicarbonssäure-(2.5)-diäthylester bzw. 1-Phenyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbonssäure-(2.5)-diäthylester $C_{16}H_{17}O_6N =$

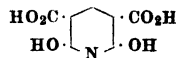


F.: 137—138° (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* 33, 750). — Durch Umsetzen mit 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol, Zufügen von 4-Nitro-benzylchlorid und Erwärmen auf dem Wasserbad erhält man 1-Phenyl-3.4-dioxo-2-[4-nitro-benzyl]-pyrrolidin-dicarbonssäure-(2.5)-diäthylester und eine Verbindung $C_{30}H_{27}O_{10}N_3$ (s. u.). — $\text{NaC}_{16}H_{15}O_6N$. Farblos. Zersetzt sich oberhalb 260°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — Dinatriumsalz. Gelbes Pulver. Unlöslich in siedendem Alkohol. — $\text{BaC}_{16}H_{15}O_6N + \text{H}_2\text{O}$. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung $C_{30}H_{27}O_{10}N_3 =$

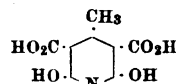


$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. *B.* Neben 1-Phenyl-3.4-dioxo-2-[4-nitro-benzyl]-pyrrolidin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester durch Umsetzen von 1-Phenyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester mit 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol und nachfolgendes Erwärmen mit 4-Nitro-benzylchlorid (*J., B., Am. Soc.* 33, 755). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). *F.*: 132°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol.

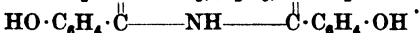
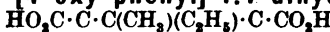
b) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-9} O_6 N$.1. 2,6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3,5), 2,6-Dioxy-dinicotinsäure $C_7 H_5 O_6 N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope

Formen. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, SKITA, *B.* 49, 498). — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure 2,6-Dioxy-pyridin. — $\text{KC}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{N}$. Gelbliche Blättchen.

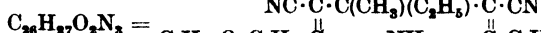
2,6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3,5)-diäthylester, 2,6-Dioxy-dinicotinsäure-diäthylester $C_{11} H_{13} O_6 N = \text{NC}_2\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ (*S.* 276). *B.* Aus Dichlormethylformamidinhydrochlorid (Ergw. Bd. II, S. 38) und Natrium-malonester in Alkohol (*G.*, *SK.*, *B.* 49, 496). — *F.*: 201°.

2. 2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3,5), α, α' -Dioxy- γ -picolin- β, β' -dicarbonsäure $C_8 H_7 O_6 N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.

2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3,5)-dinitril, α, α' -Dioxy- β, β' -dicyan- γ -picolin (β -Methyl- α, γ -dicyan-glutaconsäure-imid) $C_8 H_5 O_2 N_3 = \text{NC}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_2(\text{CN})_2$ (*S.* 278). *B.* Aus dem Ammoniumsalz des β -Methyl- β -benzyl- α, α' -dicyan-glutarsäure-imids (*S.* 603) beim Aufbewahren der wäßr. Lösung (GUARESCHI, *G.* 48 II, 89). — $\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Nadeln (aus Wasser) (*GU.*; vgl. QUENDA, *C.* 1897 I, 903).

c) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-23} O_6 N$.4-Methyl-4-äthyl-2,6-bis-[4-oxy-phenyl]-1,4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3,5) $C_{22} H_{21} O_6 N =$ 

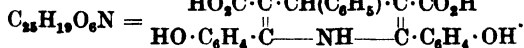
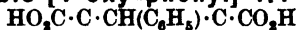
4-Methyl-4-äthyl-2,6-bis-[4-äthoxy-phenyl]-3,5-dicyan-1,4-dihydro-pyridin



$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. *B.* Aus β -Imino- β -[4-äthoxy-phenyl]-propionsäurenitril und Methyläthylketon in alkoh. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (*v.* MEYER, *J. pr.* [2] 92, 185). — Krystalle. *F.*: 116°.

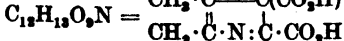
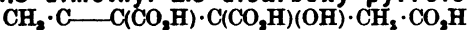
d) Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-31} O_6 N$.

4-Phenyl-2,6-bis-[4-oxy-phenyl]-1,4-dihydro-pyridin-dicarbonsäure-(3,5)

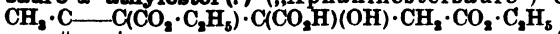
4-Phenyl-2,6-bis-[4-äthoxy-phenyl]-3,5-dicyan-1,4-dihydro-pyridin $C_{29} H_{25} O_2 N_3 =$ 

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Aus β -Imino- β -[4-äthoxy-phenyl]-propionsäurenitril und Benzaldehyd in alkoh. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (*v.* MEYER, *J. pr.* [2] 92, 184). — Krystalle. *F.*: 194°.

5. Oxy-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

 α -Oxy- α -[4,5-dimethyl-2,3-dicarboxy-pyrroleniny]-3-bernsteinsäure

α -Oxy- α -[4,5-dimethyl-2-carboxy-3-carbäthoxy-pyrroleniny]-3-bernsteinsäure- α' -äthylester (?) („Aphaninestersäure“) $C_{16} H_{21} O_9 N =$



(?). *B.* Neben 4,5-Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2,3)-äthylester-(3) aus Oxalelessigsäure-monoäthylester und 3-Amino-butanon-(2) in schwach alkalischer Lösung (PILOTY, WILKE, *B.* 46, 1599). — Nadeln (aus Essigester). *F.*: 156°.

F. Oxo-carbonsäuren.

1. Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_3N$.

1. 5-Oxo-pyrrolidin-carbonsäure-(2), Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Lactam der α -Amino-glutarsäure, Lactam der Glutaminsäure $C_5H_7O_3N =$

$$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ OC-NH-CH-CO_2H \end{array}$$

a) In wäßriger Lösung rechtsdrehende Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Lactam der linksdrehenden α -Amino-glutarsäure, Lactam der l-Glutaminsäure $C_5H_7O_3N =$

$$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ OC-NH-CH-CO_2H \end{array}$$
 (S. 284). B. Wird im Harn des Kaninchens nach Verabreichung von inakt. Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) ausgeschieden (ABDERHALDEN, HANSLIAN, H. 81, 229).

b) In wäßriger Lösung linksdrehende Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Lactam der rechtsdrehenden α -Amino-glutarsäure, Lactam der d-Glutaminsäure $C_5H_7O_3N =$

$$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ OC-NH-CH-CO_2H \end{array}$$
 (S. 284). B. Aus d-Glutaminsäure beim Kochen mit Wasser (FOREMAN, Biochem. J. 8, 489). Die entsprechenden Salze der Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) entstehen beim Erhitzen von trockenem d-glutaminsäurem Calcium oder Barium (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, H. 64, 452, 454), beim Erhitzen von d-Glutaminsäure mit überschüssigem Calciumoxyd und Wasser auf 145° (F., Biochem. J. 8, 484) und beim Erhitzen von d-glutaminsäurem Kalium oder Barium in wäßr. Lösung (STANEK, C. 1912 II, 1770; 1913 II, 1710; 1915 I, 639); Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) findet sich daher in der Zuckermelasse (St.). Beim Kochen von [d-Glutaminsäure]-diäthylester mit Wasser (A., WEIL, H. 74, 457). — D: 1,455 (KAPLANOVA, Rozpravy České Akademie Césare Františka Josefa, Abt. II, 24 [1915], No. 23). Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol, sehr schwer in Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther und Toluol (A., K., H. 68, 493). $[\alpha]_D^{20}$: —11,5° (Wasser; c = 5), +4,2° (Methanol; p = 7), +3,8° (Alkohol; p = 4) (A., K., H. 68, 493). — Liefert bei der Einw. von starker (z. B. 17°/iger) Salzsäure langsam bei 37°, rasch in der Siedehitze d-Glutaminsäure (A., K., H. 68, 496; F., Biochem. J. 8, 491; St., C. 1912 II, 1770). — $Cu(C_5H_7O_3N)_2$. Hellblaue Flocken (aus verd. Alkohol + Äther). Das trockne Salz ist grün. Leicht löslich in kaltem Wasser (A., K., H. 68, 500). — $AgC_5H_7O_3N$. Nadeln oder Säulen. Färbt sich gegen 200° dunkel; zersetzt sich bei 290° (A., K., H. 68, 499; 78, 118; A., Priv.-Mitt.). Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Ziemlich lichtbeständig. — $Zn(C_5H_7O_3N)_2 + 2H_2O$. Monoklin sphenoidisch (KAPLANOVA). D: 1,727 (KAP.). Schmilzt und zersetzt sich bei 164° (St., C. 1912 II, 1770). $[\alpha]_D^{20}$: —20,8° (Wasser; c = 5) (St.). — Brucinsalz $C_5H_7O_3N + C_{23}H_{34}O_4N_4$. Prismen (aus Aceton). Zersetzt sich von 140° an; F: 180—195° (Zers.); sehr leicht löslich in Methanol; $[\alpha]_D^{20}$: —31,5° (Wasser; c = 5) (DAKIN, Biochem. J. 13, 424). — Strychninsalz $C_5H_7O_3N + C_{21}H_{22}O_2N_2$. Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 245°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Aceton; $[\alpha]_D^{20}$: —26,7° (Wasser; c = 2,7) (D., Biochem. J. 13, 423).

Methylester $C_6H_9O_3N = NC_4H_8(O) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Optische Einheitlichkeit fraglich. — B. Man verestert d-Glutaminsäure mit methylalkoholischer Salzsäure und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (E. FISCHER, BOEHNER, B. 44, 1335). — Kp_{11} : 180°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Petroläther.

Äthylester $C_7H_{11}O_3N = NC_4H_8(O) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus [d-Glutaminsäure]-diäthylester oder dessen Hydrochlorid bei der Destillation unter vermindertem Druck (E. FISCHER, BOEHNER, B. 44, 1333; ABDERHALDEN, WEIL, H. 74, 459). Aus [d-Glutaminsäure]-diäthylester beim Erhitzen auf 150—160° (F., B.). — Nadeln oder Prismen (aus Äther + Ligroin). Erweicht gegen 49°, F: 54°; Kp_{11} : 176° (F., B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Petroläther (F., B.). $[\alpha]_D^{20}$: —2,5° (Wasser; c = 17) (F., B.); $[\alpha]_D^{25}$: —2,7° (Wasser; c = 12) (KARRER, KAASE, Helv. 2, 448). Rotationsdispersion in wäßr. Lösung: K., K. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol dl-Prolin (F., B.). Einw. von flüssigem Ammoniak: F., B.

c) *Inaktive Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Lactam der inaktiven α -Amino-glutarsäure, Lactam der dl-Glutaminsäure* $C_5H_7O_3N = H_2C-CH_2$

$OC-NH-CH-CO_2H$ (S. 285). Über die Trennung von Glutaminsäure vgl. ABDERHALDEN, KAUTZSCH, H. 78, 115, 334. — Liefert beim Erwärmen mit Ammoniumrhodanid, Acetanhydrid

und Eisessig das 1-Lactam der 2-Thio-hydantoin- $[\beta$ -propionsäure]-(5) $H_2C \begin{matrix} CH_2 \cdot HC \cdot CO \\ CO-N \cdot CS \end{matrix} NH$ (Syst. No. 3619); einmal wurde statt dessen α -Thioureido-glutarsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 541) erhalten (JOHNSON, GUEST, Am. 47, 247; J. NICOLET, Am. 49, 204). Nach Verabreichung der inakt. Säure an Kaninchen wird im Harn die rechtehdrehende Säure ausgeschieden (A., HANSLIAN, H. 81, 229). — Inakt. Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) gibt mit ammoniakalischer Kupfer-Lösung zuerst eine Fällung, dann eine tiefblaue Lösung (A., K., H. 78, 334). Gibt beim Erhitzen mit Chinolin eine dunkelvioletten Lösung (A., K., H. 68, 496). — $Cu(C_5H_7O_3N)_2$. Grünlich; verfärbt sich bei 170° (A., K., H. 68, 500). — $AgC_5H_7O_3N$. Färbt sich gegen 200° dunkel, F: ca. 290° (Zers.) (A., K., H. 78, 117). — $Zn(C_5H_7O_3N)_2 + 2H_2O$. Rhombisch bipyramidal (KAPLANOVA, Rozprawy Česká Akademie Césare Františka Josefa, Abt. II, 24 [1915], No. 23). D: 1,677. — $4Hg(C_5H_7O_3N)_2 + 3HgO$. Zersetzt sich bei $207-208^\circ$ (A., K., H. 78, 336). Löslichkeit in Wasser: A., K. — Bleisalz. Krystalle. F: 256° bis 257° (Zers.) (A., K., H. 78, 116). — $Fe(C_5H_7O_3N)_2$. Rötlich; leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 264391; C. 1913 II, 1263; Frdl. 11, 1157).

Methylester $C_5H_9O_3N = NC_4H_8(:O) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dem Chlorid (s. u.) bei der Einw. von Methanol (ABDERHALDEN, WURM, H. 82, 162). — Kp_{25} : 180° .

Äthylester $C_5H_{11}O_3N = NC_4H_8(:O) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Silbersalz der inaktiven Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Äthyljodid (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, H. 78, 117). Aus inaktivem Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-chlorid bei der Einw. von Alkohol (A., WURM, H. 82, 162). — Nadeln oder Blättchen (aus Äther). F: $60-61,5^\circ$ (A., K.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther (A., K.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (A., K.).

Chlorid $C_5H_7O_3NCl = NC_4H_8(:O) \cdot COCl$. B. Aus inaktiver Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid oder beim Erwärmen mit Thionylchlorid (ABDERHALDEN, SUWA, B. 43, 2153; A., KAUTZSCH, H. 78, 339). — Krystalle. Unlöslich in Petroläther, etwas löslich in Chloroform (A., K.). — Liefert bei der Einw. von Wasser in der Kälte Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) und geringe Mengen des Hydrochlorids der Glutaminsäure (A., K.).

Verbindung $C_{11}H_{23}O_4N_2$. B. Aus dem Chlorid (s. o.) und dl-Leucin-äthylester in Chloroform, neben N-[α' -Pyrrolidon- α -carboyl]-dl-leucinäthylester (s. u.) (ABDERHALDEN, SPINNER, H. 107, 5). — Nadeln (aus Wasser). F: $120-121^\circ$.

Amid, inaktives Pyroglutamid $C_5H_7O_3N_2 = NC_4H_8(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ (S. 285). B. Aus dem Chlorid (s. o.) und Ammoniak in Chloroform (ABDERHALDEN, KAUTZSCH, H. 78, 340). — F: $220-221^\circ$ (korr.; Zers.).

N-[α' -Pyrrolidon- α -carboyl]-glycin $C_7H_{13}O_4N_2 = NC_4H_8(:O) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Der Äthylester entsteht aus inakt. Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-chlorid (s. o.) und Glycinäthylester in Chloroform; man erhält die freie Säure durch Behandeln des Äthylesters mit Natronlauge (ABDERHALDEN, SUWA, B. 43, 2154). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Essigester und in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — $Cu(C_5H_7O_3N)_2 + 2H_2O$. Blaugrüne, hygroscopische Blättchen.

N-[α' -Pyrrolidon- α -carboyl]-glycinäthylester $C_7H_{15}O_4N_2 = NC_4H_8(:O) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (korr.); leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol und in Chloroform, löslich in Benzol und heißem Essigester, unlöslich in Äther (ABDERHALDEN, SUWA, B. 43, 2153).

N-[α' -Pyrrolidon- α -carboyl]-d-alaninäthylester $C_{10}H_{19}O_4N_2 = NC_4H_8(:O) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus inakt. Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-chlorid und d-Alanin-äthylester in Chloroform (ABDERHALDEN, WURM, H. 82, 164). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: $125,5^\circ$ (korr.). Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{25}$: $-46,4^\circ$ (Wasser; c = 2).

N-[α' -Pyrrolidon- α -carboyl]-dl-leucinäthylester $C_{13}H_{25}O_4N_2 = NC_4H_8(:O) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus inakt. Pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-chlorid und dl-Leucinäthylester in Chloroform (ABDERHALDEN, WURM, H. 82, 165; A., SPINNER, H. 107, 1). — Blättchen (aus Wasser). F: $147-148^\circ$ (A., Sp.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol und Essigester (A., Sp.).

2. 5-Oxo-2,4,4-trimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2), 2,4,4-Trimethyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2), Mesitylsäure $C_6H_3O_3N =$
 $(CH_3)_2C \begin{array}{c} \text{---} CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H \end{array}$

Methylester $C_9H_{11}O_3N =$ $(CH_3)_2C \begin{array}{c} \text{---} CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array}$ B. Aus Mesitylsäure durch

Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (MILIKAN, R. 31, 297). — Nadeln (aus Petrol-äther). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Wasser.

b) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-7} O_3 N$.

1. Oxo- α -pyrrylessigsäure, α -Pyrroylameisensäure, α -Pyrrolyglyoxylsäure $C_6H_5O_3N =$

$HC \begin{array}{c} \text{---} CH \\ | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CO \cdot CO_2H \end{array}$ (S. 301). B. Aus 2-Chloracetyl-pyrrol durch Oxydation mit siedender sodaalkalischer Permanganat-Lösung (ODDO, MOSCHINI, G. 42 II, 261). Durch Oxydation von 2-Butyryl-pyrrol mit alkal. Permanganat-Lösung (O., B. 43, 1017; G. 40 II, 361). Durch Oxydation von Di- α -pyrryl-diketon mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung (O., ANDÖ, G. 41 I, 254). — F: 115,5° (Zers.).

2. Oxo-carbonsäuren $C_7H_7O_3N$.

1. β -Oxo- β -[α -pyrryl]-propionsäure, α -Pyrroylessigsäure $C_7H_7O_3N =$
 $HC \begin{array}{c} \text{---} CH \\ | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$ B. Der Äthylester entsteht aus Pyrrolmagnesiumbromid und

Malonsäureäthylesterchlorid in Äther; man erhält die freie Säure aus dem Äthylester beim Behandeln mit Kalilauge (ODDO, MOSCHINI, G. 42 II, 269). — Nadeln (aus Benzol + Petrol-äther). F: 95° (Zers.). Löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer löslich in Ligroin. — Spaltet beim Kochen der Lösungen Kohlendioxyd ab.

Äthylester $C_9H_{11}O_3N =$ $HC \begin{array}{c} \text{---} CH \\ | \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ B. s. o. bei der Säure. —

Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 71° (ODDO, MOSCHINI, G. 42 II, 268). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in kaltem Wasser, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grüne Färbung.

2. [5-Oxo-3-methyl- Δ^1 -pyrrolinyliden-(2)]-essigsäure $C_7H_7O_3N =$
 $HC \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$ Zur Konstitution vgl. RINKES, R. 49 [1930], 1002. — B. Neben anderen

Verbindungen beim Erwärmen von 3-Nitro-4-oxy-toluol mit konz. Schwefelsäure (SCHULTZ, Löw, B. 43, 1900; PAULY, GILMOUR, WILL, A. 403, 165). — Nadeln (aus Wasser). F: 207° (Zers.) (P., G., W.), 206—207° (Zers.) (SCH., L.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser, Eisessig und Äther, schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin (SCH., L.). — Gibt mit Schwermetallsalzen Fällungen (P., G., W.). Gibt in Alkohol mit Eisenchlorid eine gelbrote Färbung (P., G., W.).

Methylester $C_8H_9O_3N =$ $HC \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{array}$ Blättchen (aus Toluol). F: 114°;

Kp₁₂: ca. 150° (PAULY, GILMOUR, WILL, A. 403, 167).

3. 4-Oxo-2,5-dimethyl-pyrrolenin-carbonsäure-(3) $C_7H_7O_3N =$

$OC \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$

4-[4-Sulfo-phenylhydracono]-2,5-dimethyl-pyrrolenin-carbonsäure-(3) bzw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-(4-azo-4')-[2,5-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)] $C_{12}H_{13}O_5N_2S =$
 $HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot C \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ bzw. $HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N \cdot C \begin{array}{c} \text{---} C \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ B. Aus

2,5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) und p-Diazobenzolsulfonsäure in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, H. 76, 482). — Gelbbraune Nadelchen.

Äthylester $C_{15}H_{17}O_4N_2S = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bzw.
 $CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : N \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : CH_3$
 $HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthyl-
ester und p-Diazobenzolsulfonsäure in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (H. FISCHER, BARTHO-
LOMÄUS, H. 76, 481). — Olivgrüne Nadeln. Löslich in verd. Natronlauge mit dunkelroter Farbe.

3. Oxo-carbonsäuren $C_9H_9O_3N$.

1. 6-Oxo-2.4-dimethyl-1.6-dihydro-pyridin-carbonsäure-(5), α' -Oxo-
N. α' -dihydro- α,γ -lutidin- β' -carbonsäure, 2.4-Dimethyl-pyridon-(6)-
carbonsäure-(5) $C_9H_9O_3N = HO_2C \cdot C : C(CH_3) \cdot CH$
 $OC \text{---} NH \text{---} \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : CH_3$ ist desmotrop mit 6-Oxy-2.4-di-
methyl-pyridin-carbonsäure-(5), S. 550.

1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6)-carbonsäure-(5) $C_9H_{11}O_3N = HO_2C \cdot C : C(CH_3) \cdot CH$
 $OC \cdot N(CH_3) \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : CH_3$
B. Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester beim Behandeln mit Methyl-
jodid und Natriummethylat-Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge
(SIMONSEN, NAYAK, Soc. 107, 796). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Schwer löslich in
Wasser, kaltem Alkohol und Benzol, leichter löslich in Eisessig und heißem Alkohol. — Geht
beim Erhitzen auf 270° in 1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6) über. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung
in der Wärme eine blaßrote Färbung.

2. 4-Methyl-3-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2) $C_9H_9O_3N =$
 $CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} \text{---} C \cdot CO \cdot CH_3$. B. Durch Erwärmen von Aminoaceton mit Acetylbrezntrauben-
säureäthylester in Natronlauge auf 40° (PILOTY, BLÖMER, B. 45, 3752). — Krystalle (aus
Alkohol). F: 200°.

3. [4-Oxo-3.5-dimethyl-pyrroleniny]-(2)]-essigsäure $C_9H_9O_3N =$
 $CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} \text{---} CO$
 $HO_2C \cdot CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : N : \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : CH_3$
{4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-3.5-dimethyl-pyrroleniny]-(3)}-essigsäure bzw.
[Benzol-sulfonsäure-(1)]-<4aso4>-{[3.5-dimethyl-pyrryl-(2)]-essigsäure} $C_{15}H_{15}O_5N_2S$
 $CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} \text{---} C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ bzw. $CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} \text{---} C : N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. B.
 $= HO_2C \cdot CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : N : \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : CH_3$ bzw. $HO_2C \cdot CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : NH \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : CH_3$
Aus [3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-essigsäure und p-Diazobenzolsulfonsäure in wäßrig-alkoholischer
Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 1924). — Braune Krystalle.

4. Oxo-carbonsäuren $C_9H_{11}O_3N$.

1. β -[2-Oxo-4.5-dimethyl-pyrroleniny]-(3)]-propionsäure $C_9H_{11}O_3N =$
 $CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$
 $CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : N \cdot CO$

β -[2-Phenylhydrazono-4.5-dimethyl-pyrroleniny]-(3)]-propionsäure bzw.
 β -[2-Benzolazo-4.5-dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure $C_{15}H_{17}O_3N_2 =$
 $CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ bzw. $CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. B. Das Hydrochlorid
 $CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : N \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. $CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : NH \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : N : N \cdot C_6H_5$
entsteht aus β -[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure in Äther beim Schütteln mit Benzol-
diazoniumchlorid-Lösung (PILOTY, A. 377, 319). — $C_{15}H_{17}O_3N_2 + HCl$. Dunkelrote Krystalle
(aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 145—146° (Zers.). Schwer löslich in Äther und Wasser,
leichter in Alkohol und Eisessig.

β -{3-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-4.5-dimethyl-pyrroleniny]-(3)]-propionsäure
bzw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-<4aso2>-{ β -[4.5-dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure}
 $C_{15}H_{17}O_5N_2S = CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ bzw. $CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} \text{---} C \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$. B.
 $CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : N \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ bzw. $CH_3 \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : NH \cdot \overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}} : N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. B.
Aus β -[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure und p-Diazobenzolsulfonsäure in wäßrig-
alkoholischer Salzsäure (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 1922). — Gelbrote Nadeln.

7. **2,3-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(5)** $C_8H_{11}O_2N =$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{NH} \cdot \text{C} \text{---} \text{CO}_2\text{H} \end{array}$. B. Durch Erwärmen von 3-Amino-butanon-(2) mit Acetyl-brenz-
 traubensäureäthylester in verd. Natronlauge auf 40° (PILOTY, BLÖMER, B. 45, 3750). —
 Stäbchen (aus Alkohol). F: 204° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer
 in Äther und heißem Wasser, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen auf 215°
 2,3-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_3N$.

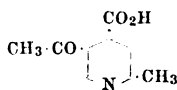
2-Methyl-5-acetyl-pyridin-carbonsäure-(4) $C_9H_7O_3N$, s.

nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ROTHE, *C.* **1932** I, 2718.

— *B.* Aus 6-Methyl-3-acetyl-pyridin-dicarbonsäure-(2.4) beim Erhitzen

über den Schmelzpunkt oder besser beim Kochen mit Eisessig (MUMM,

BERGELL, *B.* **45**, 3048). — Krystalle (aus Eisessig oder Wasser). F: ca. 260° (Zers.).

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_3N$.

1. [1.2.3.4-Tetrahydro-chinoly]-glyoxylsäure

(„Trimethylenisatinsäure“) $C_{11}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende

Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 1.7-Trimethylen-isatin

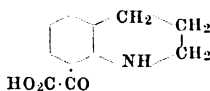
(S. 408) beim Behandeln mit Kalilauge (MARTINET, *C. r.* **166**, 999;

A. ch. [9] **11**, 127). — Die freie Säure ist unbeständig. — $KC_{11}H_{10}O_3N + H_2O$. Gelbe Blättchen

(aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — Kupfersalz. Roter Niederschlag. Zersetzt

sich bei ca. 155°. Unlöslich in Wasser. — $Pb(C_{11}H_{10}O_3N)_2$. Gelber Niederschlag. Schmilzt

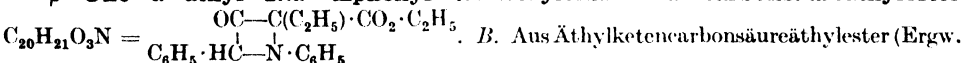
bei ca. 158° zu einer roten Flüssigkeit.

**2. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{13}O_3N$.**

1. β -Oxo- α -äthyl- α' -phenyl-trimethylenimin- α -carbonsäure $C_{12}H_{13}O_3N =$



β -Oxo- α -äthyl-N. α' -diphenyl-trimethylenimin- α -carbonsäureäthylester



B. Aus Äthylketencarbonsäureäthylester (Ergw.

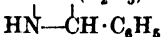
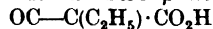
Bd. III/IV, S. 255) in Petroläther und Benzalanilin in absol. Äther bei -20° (STAUDINGER,

B. **50**, 1038). — Krystalle. F: ca. 66°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft und

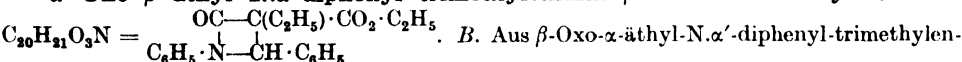
bei der Einw. von Wasser oder Alkohol. Beim Erhitzen im Vakuum auf 200° erhält man

α -Oxo- β -äthyl-N. α' -diphenyl-trimethylenimin- β -carbonsäureäthylester (s. u.).

2. α' -Oxo- β -äthyl- α -phenyl-trimethylenimin- β -carbonsäure $C_{12}H_{13}O_3N =$



α' -Oxo- β -äthyl-N. α' -diphenyl-trimethylenimin- β -carbonsäureäthylester



B. Aus β -Oxo- α -äthyl-N. α' -diphenyl-trimethylen-

imin- α -carbonsäureäthylester beim Erhitzen im Vakuum auf 200° (STAUDINGER, *B.* **50**,

1039). Beim Erhitzen von Benzalanilin mit 1.3-Diäthyl-cyclobutandion-(2.4)-dicarbonsäure-(1.3)-

diäthylester auf 170—180° (ST.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 109—110°. — Gibt beim

Kochen mit alkoh. Kalilauge β -Anilino- α -äthyl-hydrozimtsäure.

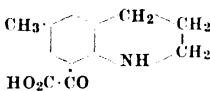
3. [6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoly]-glyoxylsäure $C_{12}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das

Kaliumsalz entsteht aus 5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin bei der Einw.

von Kalilauge (MARTINET, *C. r.* **166**, 999; *A. ch.* [9] **11**, 128). —

Die freie Säure ist unbeständig. — $KC_{12}H_{12}O_3N + H_2O$. Gelbe Schuppen (aus Wasser).

Leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_{12}H_{12}O_3N)_2$. F: ca. 160°. Unlöslich in Wasser.



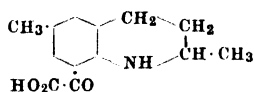
3. [2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoly]-glyoxylsäure $C_{14}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das

Kaliumsalz entsteht aus 5-Methyl-1.7-[α -methyl-trimethylen]-

isatin bei der Einw. von Kalilauge (MARTINET, *C. r.* **166**, 999;

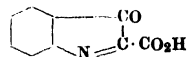
A. ch. [9] **11**, 129). — Die freie Säure ist unbeständig. — Kupfersalz. Rot. — Silbersalz.

Gelblich. — Bariumsalz. Krystalle.



e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3N$.

1. 3-Oxo-indolenin-carbonsäure-(2) $C_9H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel.

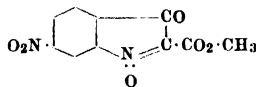


3-Oxo-indolenin-[carbonsäure-(2)-methylester]-1-oxyd, Isatogensäure-methylester $C_{10}H_7O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{N}(\text{:O}) \diagdown \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. B. Beim Aufbewahren oder beim Erwärmen einer Lösung von 2-Nitro-phenylpropionsäure-methylester in Pyridin (PFEIFFER, A. 411, 99, 149). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 201°; leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol und Methanol (Pf.). — Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure 1-Oxy-2-methoxy-3-oxo-indolin-carbonsäure-(2)-methylester (S. 608) (RUGGLI, B. 52, 7; vgl. HELLER, BOESSNECK, B. 55 [1922], 475; R., BOLLIGER, LEONHARDT, Helv. 6 [1923], 598).

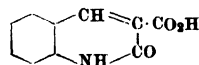
3-Oximino-indolenin-[carbonsäure-(2)-methylester]-1-oxyd, C-Oxim des Isatogensäure-methylesters $C_{10}H_7O_4N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \\ \diagup \text{N}(\text{:O}) \diagdown \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. B. Beim Kochen von Isatogensäure-methylester mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (PFEIFFER, A. 411, 99, 150). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 220—221° (Zers.). Leicht löslich in Pyridin, heißem Alkohol und heißem Eisessig, schwer in Chloroform. Die Lösung in wäßr. Ammoniak ist orange.

3-Oxo-indolenin-[carbonsäure-(2)-äthylester]-1-oxyd, Isatogensäure-äthylester $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{N}(\text{:O}) \diagdown \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (S. 309). B. Aus 2-Nitro-phenylpropionsäure-äthylester in Pyridin beim Aufbewahren oder beim Erwärmen (Pf., A. 411, 151, 152). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 112°.

6-Nitro-3-oxo-indolenin-[carbonsäure-(2)-methylester]-1-oxyd, Nitroisatogensäure-methylester $C_{10}H_5O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 2,4-Dinitro-phenylpropionsäure-methylester mit Pyridin unter Kühlung (Pf., A. 411, 157). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig), gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 181°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Eisessig und Pyridin.

2. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_7O_3N$.

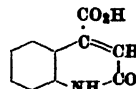
1. 2-Oxo-1,2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(3), Chinolon-(2)-carbonsäure-(3) (Carbostyryl-carbonsäure-(3)) $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3), S. 553.



1-Methoxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(3), 1-Methoxy-carbostyryl-carbonsäure-(3) $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \text{N}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$. B. Beim Erhitzen von 1-Oxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(3) (S. 553) mit Dimethylsulfat in Soda-Lösung (HELLER, WUNDERLICH, B. 47, 2892). — Nadeln. F: 202—203°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther. Die alkalische Lösung ist farblos. — Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion.

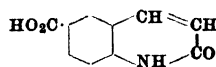
1-Acetoxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(3), 1-Acetoxy-carbostyryl-carbonsäure-(3) $C_{12}H_9O_5N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \text{N}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$. B. Aus 1-Oxy-chinolon-(2)-carbonsäure-(3) und Essigsäureanhydrid (H., W., B. 47, 2892). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°.

2. 2-Oxo-1,2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(4), Chinolon-(2)-carbonsäure-(4) (Carbostyryl-carbonsäure-(4)) $C_{10}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4), S. 554.



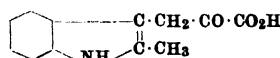
1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4)-nitril, 1-Methyl-4-cyan-chinolon-(2), 1-Methyl-4-cyan-carbostyryl $C_{11}H_7ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CN})=\text{CH} \\ \diagup \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$ (S. 310). B. Beim Behandeln von Cinchoninsäurenitril-jodmethylat mit alkal. Ferricyanid-Lösung (KAUFMANN, WIDMER, B. 44, 2061).

3. **2-Oxo-1,2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(6), Chinolon-(2)-carbonsäure-(6) (Carbostyryl-carbonsäure-(6))** $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, s. nebenstehende Formel.



1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(6), 1-Methyl-carbostyryl-carbonsäure-(6) $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}=\text{CH}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}$. B. Beim Behandeln von 1-Methyl-chinolon-(2)-aldehyd-(6) mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (HOWITZ, PHILIPP, A. 396, 33). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 300°.

3. **α -Oxo- β -[2-methyl-indolyl-(3)]-propionsäure, [2-Methyl-indolyl-(3)]-brenztraubensäure** $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, s. nebenstehende Formel.



α -Benzamino- β -[2-methyl-indolyl-(3)]-propionsäure bzw. α -Benzamino- β -[2-methyl-indolyl-(3)]-acrylsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{HNC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ bzw. $\text{HNC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. B. Beim Kochen von 2-Phenyl-4-[[2-methyl-indolyl-(3)]-methylen]-oxazol-5) $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH} : \text{C} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N}(\text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O}$ (Syst. No. 4555)

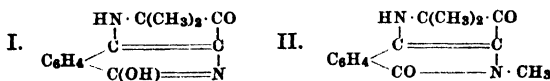
mit 10%iger Natronlauge (ELLINGER, MATSUOKA, H. 91, 51; BARGER, EWINS, Biochem. J. 11, 60). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 205° (Zers.) (EL., M.), 221—222° (B., Ew.). — Liefert beim Behandeln mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol und Verseifen des Reaktionsprodukts 2-Methyl-tryptophan (S. 678) (EL., M.; B., Ew.).

4. **2-[4-Oxo-5.5-dimethyl- Δ^3 -pyrrolinyl-(2)]-benzoesäure, 2,2-Dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3)** $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} =$

$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Beim Kochen von 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^3 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-äthylester mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) (GABRIEL, B. 44, 72). — Prismen. Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 191° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Benzol, Chloroform und siedendem Wasser. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilauge. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei längerem Kochen mit Mineralsäuren 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^3 -pyrrolon-(4) (S. 412). Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor in der Siedehitze 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen-pyrrolidon-(4) (S. 411), beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak ein. — $\text{AgC}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Nadeln. — $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$. Gelbliche Prismen. F: 200° (Zers.). Wird durch Wasser hydrolysiert.

Methylester $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} =$ $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der Säure (s. o.) mit Chlorwasserstoff (GABRIEL, B. 44, 79). — $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} + \text{HCl}$. Krystalle. F: 199—199,5° (Zers.). Liefert auf Zusatz von Soda-Lösung gelbliche, in verd. Salzsäure unlösliche Krystalle, die allmählich in 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^3 -pyrrolon-(4) übergehen.

4-Brom-2,2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NBr} =$ $\text{BrC}(\text{CO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Aus 2,2-Dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) und Brom in Eisessig (GABRIEL, B. 44, 80). Aus 4-Nitroso-2,2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) und Brom in Alkohol (G., B. 44, 84). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 223°. Leicht löslich in Ammoniak und Soda-Lösung. — Geht beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Anilin auf 150° in 3-Brom-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^3 -pyrrolon-(4) (S. 413) über. Beim Erwärmen mit 20%iger Kalilauge entsteht 2,2-Dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) (s. o.). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° Gyrolon (Formel I; Syst. No. 3635); analog entsteht mit Methylamin Methyl-gyrolon (Formel II; Syst. No. 3593).



4-Nitroso-2,2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 =$ $\text{ON} \cdot \text{C}(\text{CO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf 2,4-Oxo-2,2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) in alkoholisch-essigsaurer Lösung (GABRIEL, B. 44,

82). Aus 1,4-Dinitroso-2,2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) durch Erwärmen mit Soda-Lösung (G., B. 44, 82). — Himbeerfarbene Krystalle. F: 182° (Zers.). Unlöslich in Benzol und Chloroform, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton mit moosgrüner Farbe. Die Lösungen in Ammoniak, Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung sind himbeerrot und werden auf Zusatz von Essigsäure blaugrün. — Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoff-Eisessig oder salzsaurer Zinnchlorür-Lösung Gyrolon (Formel I auf S. 577). — Färbt sich beim Erwärmen mit Phenol und konz. Schwefelsäure blaugrün. — $\text{AgC}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Bräunlich-gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich zwischen 260° und 270°. — Hydrochlorid. Rötlich-gelbe Krystalle. Wird durch Wasser hydrolysiert.

1,4-Dinitroso-2,2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3 =$
 $\text{ON} \cdot \text{C} \text{---} \text{CO}$
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Bei der Einw. von Alkalinitrit auf 2,2-Dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) oder auf 4-Nitroso-2,2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) in verd. Salzsäure (GABRIEL, B. 44, 81, 82). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 160° (Zers.). Schwer löslich in Essigester. — Geht beim Erwärmen mit Soda-Lösung in die vorangehende Verbindung über.

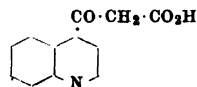
4-Nitro-2,2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3 =$
 $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{CO}$
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Beim Erwärmen von 4-Nitroso-2,2-dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) mit Salpetersäure (D: 1,2) (G., B. 44, 83). — Blättchen (aus Wasser). F: 262—264° (Zers.). Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilauge mit gelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion Gyrolon (Formel I auf S. 577). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 3-Nitro-5,5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^4 -pyrrolon-(4).

5. 2-[4-Oxo-5-methyl-5-äthyl- Δ^2 -pyrrolinyl-(2)]-benzoesäure, 2-Methyl-2-äthyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N} =$
 $\text{HC} \text{---} \text{CO}$
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Beim Kochen von 5-Methyl-5-äthyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-alkylester mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) (PFAEHLER, B. 46, 1715). — Prismen. F: 177° (Zers.). Löslich in Alkalilauge und Mineralsäuren. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 5-Methyl-5-äthyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^4 -pyrrolon-(4). — Hydrobromid. Gelbliche Prismen. Wird leicht hydrolysiert.

6. 2-[4-Oxo-5,5-diäthyl- Δ^2 -pyrrolinyl-(2)]-benzoesäure, 2,2-Diäthyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3) $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N} =$
 $\text{HC} \text{---} \text{CO}$
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. B. Beim Kochen von 5,5-Diäthyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)-alkylester mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) (PFAEHLER, B. 46, 1709). — Krystalle. F: 184,5° bis 185° (Zers.). Leicht löslich in Alkalilauge und Ammoniak. — Gibt beim Erhitzen auf 200° oder bei längerem Kochen mit Mineralsäuren 5,5-Diäthyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^4 -pyrrolon-(4). — $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N} + \text{HBr}$. Gelbliche Krystalle. F: 214° (Zers.). Wird durch Wasser hydrolysiert.

f) Oxo-carbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-15}\text{O}_5\text{N}$.

1. β -Oxo- β -[chinolyl-(4)]-propionsäure, [Chinolin-carboyl-(4)]-essigsäure, γ -Chinoloylessigsäure $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$, s. nebenstehende Formel.



Äthylester $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von Cinchoninsäureäthylester mit Essigester und Natriumäthylat in Benzol auf dem Wasserbad (RABE, PASTERNAK, B. 46, 1033; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 268830; C. 1914 I, 312; *Frdl.* 11, 980). — Gelbes Öl. — Zersetzt sich beim Destillieren unter vermindertem Druck (R., P.; Ch. Z. & Co., D. R. P. 268830). Das Hydrobromid gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform α -Brom- β -oxo- β -[chinolyl-(4)]-propionsäureäthylester, beim Erwärmen mit Brom in 24%iger Bromwasserstoffsäure Brommethyl-[chinolyl-(4)]-keton (R., P., KINDLER, B. 50, 152, 153). Beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad bildet sich Methyl-[chinolyl-(4)]-keton (R., P.; Ch. Z. & Co., D. R. P. 268830). Gibt beim Aufbewahren mit Methyljodid und Natrium-methylat-Lösung im Rohr und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit 25%iger Schwefelsäure

Äthyl-[chinolyl-(4)]-keton (R., P., K.; vgl. a. Ch. Z. & Co., D. R. P. 280970; C. 1915 I, 28; *Frdl.* 12, 736). — $C_{14}H_{13}O_3N + HBr$. Gelbe Krystalle. F: 162° (Zers.) (R., P., K.). — $C_{14}H_{13}O_3N + H_2SO_4$. Schwer löslich in Alkohol und in verd. Schwefelsäure (R., P.; Ch. Z. & Co., D. R. P. 268830).

α -Brom- β -oxo- β -[chinolyl-(4)]-propionsäure-äthylester, [Chinolin-carboyl-(4)]-bromessigsäure-äthylester $C_{14}H_{13}O_3NBr = NC_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Das Hydrobromid entsteht aus dem Hydrobromid des β -Oxo- β -[chinolyl-(4)]-propionsäureäthylesters und Brom in Chloroform (RABE, PASTERNAK, KINDLER, B. 50, 152). — Krystalle, die sich schnell rot färben. F: $95-96^\circ$. Schwer löslich in Äther und Petroläther. — Hydrobromid. Gelb. F: $127-128^\circ$. — $2C_{14}H_{13}O_3NBr + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: $122-123^\circ$ (Zers.).

2. 2,3,4-Trimethyl-5-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol, 2-[3,4,5-Trimethyl-pyrroyl-(2)]-benzoesäure $C_{15}H_{16}O_3N =$

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$$
 B. Beim Kochen von 2,3,4-Trimethyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4282) mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (H. FISCHER, KROLLPFEIFFER, H. 82, 271; F., HAHN, H. 84, 256). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 204° (Zers.) (F., K.). — Liefert beim Kochen mit Eisessig-Jodwasserstoff 2,3,4-Trimethyl-pyrrol (F., H.). Beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 230° bildet sich 2,3,4,5-Tetramethyl-pyrrol (F., H.).

3. 2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol, 2-[3,5-Dimethyl-4-äthyl-pyrroyl-(2)]-benzoesäure $C_{16}H_{17}O_3N =$

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot C_2H_5 \\ | \quad \quad | \\ HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$$
 B. Beim Behandeln von 2,4-Dimethyl-3-äthyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4282) mit Natronlauge (H. FISCHER, KROLLPFEIFFER, H. 82, 269). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195° (Zers.).

g) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-17} O_3 N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_9O_3N$.

1. 3-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(2), 3-Benzoyl-picolin-säure $C_{13}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel (S. 318). B. Zur Bildung aus Chinolinsäure-anhydrid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vgl. a. KIRPAL, M. 31, 296. Beim Erwärmen von Chinolinsäure- α -methylester- β -chlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (K., M. 31, 298). — F: 147° .

2. 2-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Benzoyl-nicotin-säure $C_{13}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Chinolinsäure- β -methylester- α -chlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KIRPAL, M. 31, 297). — Krystalle (aus Wasser). F: 176° .

2. 3-p-Toluyll-pyridin-carbonsäure-(2), 3-p-Toluyll-picolinsäure $C_{14}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel (S. 320). B. Zur Bildung aus Chinolinsäure-anhydrid und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vgl. a. HALLA, M. 32, 748. Beim Erwärmen von Chinolinsäure- α -methylester- β -chlorid mit Toluol und Aluminiumchlorid (H., M. 32, 749). — Nadeln (aus Wasser). F: 169° .

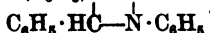
3. 3-[2,4-Dimethyl-benzoyl]-pyridin-carbonsäure-(2), 3-[2,4-Dimethyl-benzoyl]-picolinsäure $C_{15}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Chinolinsäure-anhydrid und m-Xylol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei Wasserbad-Temperatur (HALLA, M. 32, 750). — Krystalle (aus Wasser). F: 142° . Leicht löslich in Alkohol, Toluol und Chloroform. — Gibt beim Erhitzen auf 150° 3-[2,4-Dimethyl-benzoyl]-pyridin.

h) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-19} O_3 N$.

1. Lactam der β -Amino- α, β -diphenyl-isobernsteinsäure $C_{16} H_{15} O_3 N = (HO_2C)(C_6H_5) \cdot C \cdot CO$

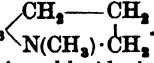


Lactam der β -Anilino- α, β -diphenyl- α -carbomethoxy-propionsäure $C_{23} H_{19} O_3 N = CH_3 \cdot O_2C \cdot (C_6H_5)C \cdot CO$



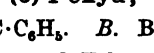
B. Aus Phenylketencarbonsäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 343) und Benzalanilin in absol. Äther (STAUDINGER, B. 50, 1040). — Krystalle (aus Methanol). F: 158—159°. — Zersetzt sich beim Erhitzen.

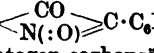
2. 6-[2-Carboxy-benzoyl]-1.2.3.4-tetrahydro- $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot$  $CH_2 \cdot CH_2$
chinolin $C_{17} H_{15} O_3 N$, s. nebenstehende Formel.

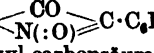
1-Methyl-6-[2-carboxy-benzoyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 6-[2-Carboxy-benzoyl]-kairolin $C_{18} H_{17} O_3 N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot$  $CH_2 \cdot CH_2$. B. Beim Kochen von Kairolin mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (G. COHN, P. C. H. 55, 746). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 199—203°. Schmeckt zuerst bitter, dann stark süß. — Hydrochlorid. F: 173—176°.

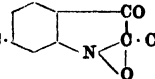
i) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-21} O_3 N$.

1. 3-Oxo-2-phenyl-indolenin-carbonsäure-(6) $HO_2C \cdot$  CO
 $C_{15} H_9 O_3 N$, s. nebenstehende Formel.

3-Oxo-2-phenyl-indolenin-carbonsäure-(6)-1-oxyd, 2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6) $C_{15} H_9 O_4 N = HO_2C \cdot C_6H_5 \cdot$  CO . B. Beim Belichten von α -Chlor-2-nitro-stilben-carbonsäure-(4) in Pyridin-Lösung und Erhitzen des entstandenen Pyridinsalzes auf 80—100° (PFEIFFER, A. 411, 97, 126). — Orangefarbenes Pulver. F: 231—233°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig. Löslich in warmem wässrigem Ammoniak mit tiefgelber Farbe. — Verbindung mit Essigsäure $C_{15} H_9 O_4 N + C_2 H_4 O_2$. Orangerote Prismen. Verwittert an der Luft. — Verbindung mit Propionsäure $C_{15} H_9 O_4 N + C_3 H_6 O_2$. Orangerote Nadeln. Verwittert an der Luft. — Pyridinsalz $C_{15} H_9 O_4 N + C_5 H_5 N$. Orangerote Nadeln (aus Pyridin). F: 150—151°. Verliert bei 80—100° das Pyridin.

Methylester $C_{16} H_{11} O_4 N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_5 \cdot$  CO . B. Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6) mit Chlorwasserstoff unter Erwärmen (Fr., A. 411, 98, 122). — Orangefarbene Nadeln (aus Methanol). F: 132° bis 133°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig mit orangefarbener Farbe.

Äthylester $C_{17} H_{13} O_4 N = C_2 H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_5 \cdot$  CO . B. Beim Belichten einer Pyridin-Lösung von α, α' -Dichlor-2-nitro-dibenzyl-carbonsäure-(4)-äthylester (Fr., A. 411, 123) oder von α -Chlor-2-nitro-stilben-carbonsäure-(4)-äthylester (Fr., B. 45, 1827). Aus 2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6) oder ihrem Nitril beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende alkoholische Lösung (Fr., A. 411, 98, 123). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol oder Pyridin). F: 138—139° (Fr., A. 411, 123). Leicht löslich in Benzol und Pyridin, löslich in Eisessig und heißem Alkohol; die Lösungen sind orange (Fr., B. 45, 1828).

Verbindung $C_{17} H_{13} O_4 N$, vielleicht 1.2-Oxido-3-oxo-2-phenyl-indolin-carbonsäure-(6)-äthylester, s. neben- $C_2 H_5 \cdot O_2C \cdot$  CO stehende Formel. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Aceton bestimmt (RUGGLI, BOLLIGER, LEONHARDT, Helv. 6 [1923], 598, 604). — B. Beim Erhitzen von 2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6)-äthylester mit alkoh. Salzsäure im Rohr im Wasserbad (RUGGLI, B. 52, 7). — Bläugelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103° (R., B., L.).

2-Phenyl-isatogen-[carbonsäure-(6)-äthylester]-oxim-(1) $C_{17}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown C \cdot C_6H_5 \\ \diagup N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup N \cdot OH \end{smallmatrix}$. *B.* Neben wenig 2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6)-äthylester-oxim-(3) (?) beim Erhitzen von 2-Phenylisatogen-carbonsäure-(6)-äthylester mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (PFEIFFER, A. 411, 79, 124). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 191° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Äther. Schwer löslich in wäßr. Ammoniak mit grüngelber Farbe. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig oder in alkoh. Salzsäure 2-Phenyl-indoxyl-carbonsäure-(6)-äthylester (S. 558).

2-Phenyl-isatogen-[carbonsäure-(6)-äthylester]-[oxim-(1)-acetat] $C_{19}H_{16}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown C \cdot C_6H_5 \\ \diagup N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-isatogen-[carbonsäure-(6)-äthylester]-oxim-(1) mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (Pr., A. 411, 125). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge.

3-Oximino-2-phenyl-indolenin-[carbonsäure-(6)-äthylester]-1-oxyd (P), 2-Phenyl-isatogen-[carbonsäure-(6)-äthylester]-oxim-(3) (P) $C_{17}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} \diagup C \cdot N \cdot OH \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown C \cdot C_6H_5 \\ \diagup N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup O \end{smallmatrix}$. *B.* s. bei 2-Phenyl-isatogen-[carbonsäure-(6)-äthylester]-oxim-(1), s. o. — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 238° (Pr., A. 411, 124).

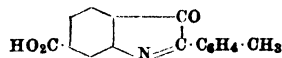
3-Oxo-2-phenyl-indolenin-[carbonsäure-(6)-nitril]-1-oxyd, 2-Phenyl-6-cyan-isatogen $C_{15}H_8O_2N_2 = NC \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown C \cdot C_6H_5 \\ \diagup N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup O \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Belichten einer Lösung von α -Chlor-2-nitro-4-cyan-stilben in Pyridin (Pr., A. 411, 77, 116). — Orangegelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 227°. Leicht löslich in heißem Benzol, Eisessig und Pyridin mit orangefarbener Farbe, schwer löslich in Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig 2-Phenyl-6-cyan-indoxyl (S. 558). — Verbindung mit 2-Phenyl-6-cyan-indoxyl $C_{15}H_8O_2N_2 + C_{16}H_{10}ON_2$. *B.* Aus den Komponenten in warmem Eisessig (Pr., A. 411, 86, 121). Schwarze Nadeln. F: 185–186° (Zers.). Wird von Äther sofort in die Komponenten zerlegt.

2-Phenyl-6-cyan-isatogen-oxim-(1) $C_{16}H_8O_2N_3 = NC \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown C \cdot C_6H_5 \\ \diagup N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup N \cdot OH \end{smallmatrix}$. *B.* Neben 2-Phenyl-6-cyan-isatogen-oxim-(3) beim Erwärmen von 2-Phenyl-6-cyan-isatogen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (Pr., A. 411, 79, 80, 117). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 212–213°. Löslich in Äther, leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig. Schwer löslich in wäßrigem Ammoniak mit grüngelber Farbe. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig 2-Phenyl-6-cyan-indoxyl.

2-Phenyl-6-cyan-isatogen-[oxim-(1)-acetat] $C_{17}H_{11}O_5N_3 = NC \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown C \cdot C_6H_5 \\ \diagup N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-6-cyan-isatogen-oxim-(1) mit Essigsäureanhydrid (Pr., A. 411, 118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151–151,5°. — Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig 2-Phenyl-6-cyan-indoxyl.

3-Oximino-2-phenyl-indolenin-[carbonsäure-(6)-nitril]-1-oxyd, 2-Phenyl-6-cyan-isatogen-oxim-(3) $C_{15}H_8O_2N_3 = NC \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} \diagup C \cdot N \cdot OH \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown C \cdot C_6H_5 \\ \diagup N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup O \end{smallmatrix}$. *B.* s. bei 2-Phenyl-6-cyan-isatogen-oxim-(1), s. o. — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol); F: 246°; leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Benzol; leicht löslich in Natronlauge und wäßr. Ammoniak mit orangefarbener Farbe (Pr., A. 411, 80, 119).

2, 3-Oxo-2-p-tolyl-indolenin-carbonsäure-(6)
 $C_{16}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.



3-Oxo-2-p-tolyl-indolenin-[carbonsäure-(6)-nitril]-1-oxyd, 2-p-Tolyl-6-cyan-isatogen $C_{16}H_{10}O_3N_2 = NC \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagdown C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \diagup N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup O \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Belichten eines Gemisches der höherschmelzenden und niedrigerschmelzenden Form des 2-Nitro-4'-methyl-4-cyan-stilbendichlorids in Pyridin-Lösung (PFEIFFER, A. 411, 143). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 249°. Leicht löslich in Benzol und Pyridin, schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Äther.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{13}O_3N$.

1. 4-Oxo-2.5-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin-carbonsäure-(3), 2.5-Diphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{13}O_3N =$
$$\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \text{---} \text{CO} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{NH} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

Nitril, 2.5-Diphenyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolon-(4) $C_{17}H_{13}ON_2 =$
$$\begin{array}{c} \text{NC} \cdot \text{C} \text{---} \text{CO} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{NH} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

ist desmotrop mit 4-Oxy-2.5-diphenyl-3-cyan-pyrrol, S. 560.

2.5-Diphenyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolon-(4)-oxim, 4-Oximino-2.5-diphenyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolin $C_{17}H_{13}ON_3 =$
$$\begin{array}{c} \text{NC} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{NH} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 ist desmotrop mit 4-Hydroxylamino-2.5-diphenyl-3-cyan-pyrrol, Syst. No. 3446.

2.5-Diphenyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolon-(4)-phenylhydrazon $C_{23}H_{19}N_4 =$
$$\begin{array}{c} \text{NC} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{NH} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 ist desmotrop mit 4-Phenylhydrazino-2.5-diphenyl-3-cyan-pyrrol, Syst. No. 3447.

2. β -[3-Oxo-indolinyll-(2)]-zimtsäure $C_{17}H_{13}O_3N =$
$$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$$
 ist desmotrop mit β -[3-Oxy-indolyl-(2)]-zimtsäure, S. 560.

β -[3-Phenylhydrazono-indolinyll-(2)]-zimtsäure $C_{23}H_{19}O_2N_3 =$
$$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$$
 ist desmotrop mit β -[3-Phenylhydrazino-indolyl-(2)]-zimtsäure, Syst. No. 3447.

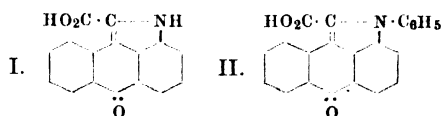
4. Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{15}O_3N$.

1. 5-Oxo-4-phenyl-2-p-tolyl- Δ^2 -pyrrolin-carbonsäure-(3), 4-Phenyl-2-p-tolyl- Δ^2 -pyrrolon-(5)-carbonsäure-(3) $C_{18}H_{15}O_3N =$
$$\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$

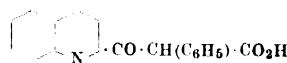
Nitril, 4-Phenyl-2-p-tolyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{18}H_{14}ON_2 =$
$$\begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CN} \end{array}$$
 B. Beim Erhitzen von β -Imino- β -p-tolyl-propionsäurenitril mit Mandelsäure in Alkohol im Rohr auf 150° (v. MEYER, J. pr. [2] 90, 32, 47). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 150°; F: 200°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° 4-Phenyl-2-p-tolyl- Δ^2 -pyrrolon-(5). — Pikrat $C_{18}H_{14}ON_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Ockergelb. Schwer löslich.

2. 3-Oxo-2-[4-isopropyl-phenyl]-indolenin-carbonsäure-(6) $C_{18}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.
$$\text{HO}_2\text{C} \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$$

3-Oxo-2-[4-isopropyl-phenyl]-indolenin-[carbonsäure-(6)-nitrill]-1-oxyd, 2-[4-Isopropyl-phenyl]-6-cyan-isatogen $C_{18}H_{14}O_2N_2 =$
$$\text{NC} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} : \text{O} \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$$
 B. Durch Einleiten von Chlor in eine siedende Lösung von 2-Nitro-4'-isopropyl-4-cyan-stilben in Schwefelkohlenstoff und Belichten des Reaktionsprodukts in Pyridin-Lösung (PFEIFFER, B. 51, 559, 566). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 220°.

k) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-23}O_3N$.1. 3.4(CO)-Benzoylen-indol-carbonsäure-(2) $C_{16}H_9O_3N$, Formel I.

1-Phenyl-3.4(CO)-benzoylen-indol-carbonsäure-(2) $C_{22}H_{13}O_3N$, Formel II. B. Beim Erhitzen von [Phenyl-anthrachinonyl-(1)-amino]-essigsäureäthylester mit Kaliumhydroxyd in Xylol im Autoklaven auf 150° (Höchstes Farbw., D.R.P. 280190; C. 1914 II, 1335; *Frdl.* 12, 422). — Gelbe Blättchen (aus Pyridin). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit grüner Fluoreszenz; die Lösung in verd. Soda-Lösung ist gelb und fluoresciert gelbgrün; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot (H. F., D.R.P. 280190). — Gibt bei der Einw. von Chlorsulfonsäure bei 0° 1.2(CO);3.4(CO)-Dibenzoylen-indol (S. 430) (H. F., D.R.P. 284208; C. 1915 I, 1349; *Frdl.* 12, 423). — Färbt Wolle und Seide aus essigsaurem Bad gelb (H. F., D.R.P. 280190).

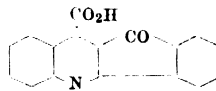
2. 2-[α -Carboxy-phenylacetyl]-chinolin, [α -Carboxy-benzyl]-[chinolyl-(2)]-keton $C_{18}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

2-[α -Cyan-phenylacetyl]-chinolin, [α -Cyan-benzyl]-[chinolyl-(2)]-keton $C_{18}H_{12}ON_2 = NC_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. B. Beim Kochen von Chinaldinsäure-äthylester mit der Mononatriumverbindung des Benzylcyanids in Äther (KAUFMANN, DÄNDLICKER, BURKHARDT, B. 46, 2931, 2933). — Nadeln (aus Ligroin). F: 120—121°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure auf 120—130° Benzyl-chinolyl-(2)-keton.

l) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_3N$.

3'-Oxo-[indeno-1'2':2.3-chinolin]-carbonsäure-(4),

2.3(CO)-Benzoylen-cinchoninsäure $C_{17}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Indandion-(1.3) mit Isatin in Natronlauge (NOELTING, HERZBAUM, B. 44, 2587). — Nadeln (aus Xylol). F: ca. 340°. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen auf 350° 2.3(CO)-Benzoylen-chinolin.

m) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-27}O_3N$.3-[2-Carboxy-benzoyl]-carbazol $C_{20}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

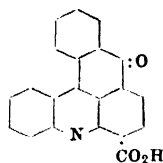
9-Methyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol $C_{21}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot NC_{12}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von N-Methyl-carbazol mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Benzol (EHEBERICH, M. 32, 1105). — Krystalle (aus Alkohol). F: 232°. Löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot und wird auf Zusatz von konz. Salpetersäure grün. — Verhalten gegen Thionylchlorid und gegen siedende Jodwasserstoffsäure: E. — $AgC_{21}H_{14}O_3N$. Amorph.

Methylester $C_{21}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot NC_{12}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid bei Zimmertemperatur (E., M. 32, 1110). Bei aufeinanderfolgendem Erwärmen der Säure mit Phosphortrichlorid und Methanol (E.). — Prismen (aus Methanol oder Alkohol). F: 146°.

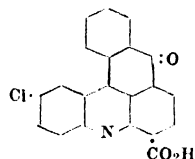
9-Äthyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol $C_{23}H_{17}O_3N = C_2H_5 \cdot NC_{12}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von N-Äthyl-carbazol mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Benzol (COFISAROW, WEIZMANN, Soc. 107, 885). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189°. Löslich in Benzol. — $AgC_{23}H_{16}O_3N$.

n) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-31} O_3 N$.

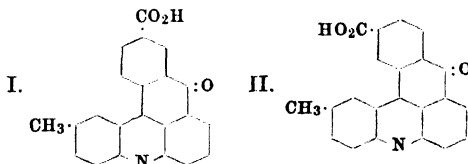
1. 1(CO).9 - Benzoylen - acridin - carbonsäure - (4), Cöramidonin - carbonsäure - (2) $C_{21}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Neben 3.4-Phthalyl-acridon beim Erhitzen von 1-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 78%iger Schwefelsäure auf 90—100° (BAYER & Co., D.R.P. 262469; C. 1913 II, 553; Frdl. 11, 688). — Schwer löslich in Nitrobenzol und Pyridin mit bräunlicher, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. — Verwendung zur Herstellung orangeroter bis braunroter Küpenfarbstoffe: B. & Co.



7 - Chlor - 1(CO).9 - benzoylen - acridin - carbonsäure - (4), 14 - Chlor-cöramidonin - carbonsäure - (2) $C_{21}H_{10}O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Neben 7-Chlor-3.4-phthalyl-acridon beim Erwärmen von 1-[4-Chlor-anilino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (B. & Co., D.R.P. 262469; C. 1913 II, 553; Frdl. 11, 688). — Orangefarbene Flocken. Die Lösung in Nitrobenzol ist orange, die Lösung in konz. Schwefelsäure rotbraun.



2. 14-Methyl-cöramidonin-carbonsäure-(6 oder 7) $C_{22}H_{13}O_3N$, Formel I oder II. B. Beim Erhitzen von 5(oder 8)-p-Toluidino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 78%iger Schwefelsäure auf 120—130° (BAYER & Co., D.R.P. 262469; C. 1913 II, 553; Frdl. 11, 688). — Orangefarbene Flocken. Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol und Pyridin mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.



2. Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-5} O_4 N$.1. Oxo-carbonsäuren $C_6H_7O_4N$.

1. 2.4-Dioxo-piperidin-carbonsäure-(3) $C_6H_7O_4N = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2H \\ H_2C \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$

1-Methyl-2.4-dioxo-piperidin-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-2.4-dioxo-3-cyan-piperidin, Dihydroricininsäure $C_7H_9O_4N = \begin{matrix} H_2C \cdot CO \cdot CH \cdot CN \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CO \end{matrix}$. B. Beider Reduktion von Ricininsäure (S. 587) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (BÖTTCHER, B. 51, 680). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 245°, bei langsamem bei 255°. Ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln leichter löslich als Ricininsäure. — Das Silbersalz gibt beim Kochen mit Methyljodid in Chloroform Dihydroricinin (S. 606). — Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $AgC_7H_7O_4N_3$. Nadeln. Schmilzt unscharf bei 250°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Ist sehr lichtempfindlich.

2. [2.5-Dioxo-pyrrolidyl-(3)]-essigsäure, Tricarballylsäure- $\alpha\beta$ -imid $C_8H_7O_4N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$. B. Aus 2-Oxo-5-imino-3-cyan-pyrrolidin-essigsäure (3)-nitril beim Kochen mit einem Überschuß von Kalilauge, Ansäuern der Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 180° (THOLE, THORPE, Soc. 99, 1688). — Prismen (aus Benzol). F: 127—128°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Tricarballylsäure.

3. 4.5-Dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2) $C_8H_9O_4N = \begin{matrix} OC \cdot CH_2 \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H \end{matrix}$ bzw. desmotrope Formen.

Amid $C_6H_5O_3N_2 = \begin{array}{c} OC-CH_3 \\ | \\ OC-NH-\dot{C}(CH_3)_2-CO-NH_2 \end{array}$. B. Bei der Einw. von Ammoniak auf α -Chlor- α' -oxo- α -methyl-glutarsäure-diäthylester(?) (Ergw. Bd. III/IV, S. 280) (GAULT, C. r. 157, 136). — F: 245° (Zers.).

2. 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4) $C_7H_9O_4N = \begin{array}{c} HO_2C-HC-CO \\ | \\ OC-NH-\dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$ bzw. desmotrope Formen.

1-Acetyl-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{10}H_{13}O_5N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot O_2C-HC-CO \\ | \\ OC-N(CO \cdot CH_3) \cdot \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. B. Durch Behandlung von α -Acetamino-isobuttersäure mit Phosphorpentachlorid und Umsetzung des entstandenen α -Acetamino-isobutyrylchlorids mit Natrium-malonsäuredimethylester in Äther (DE WYL, Dissert. [Bonn 1913], S. 51). — Krystalle (aus Benzol). F: 144—145°. Leicht löslich in Essigester und Alkohol, unlöslich in Petroläther. Neutralisiert 1 Mol Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit 3 Mol 2 n-Natronlauge 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin (S. 332). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine braunrote Färbung.

1-Benzoyl-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{15}H_{15}O_5N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot O_2C-HC-CO \\ | \\ OC-N(CO \cdot C_6H_5) \cdot \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus α -Benzamino-isobutyrylchlorid durch Einw. von Natrium-malonsäuredimethylester in Benzol (GABRIEL, B. 46, 1352). — Tafeln und Prismen (aus Methanol). F: 154—155°. Die Lösung in Wasser reagiert sauer und schmeckt bitter. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Methyl-[α -benzamino-isopropyl]-keton und Methyl-[α -amino-isopropyl]-keton. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Benzoesäure, Kohlendioxyd, Methyljodid und Methyl-[α -amino-isopropyl]-keton gespalten. — Gibt in Alkohol mit Eisenchlorid eine orangerote Färbung. — $Cu(C_{12}H_{14}O_5N)_2$. Hellgrünes Krystallpulver.

1-Benzoyl-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{16}H_{17}O_5N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C-HC-CO \\ | \\ OC-N(CO \cdot C_6H_5) \cdot \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (G., B. 46, 1354). — Prismen (aus Alkohol). F: 111°.

1-[2-Carboxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{16}H_{15}O_7N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot O_2C-HC-CO \\ | \\ OC-N(CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus [α -Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester bei der Einw. von konz. Schwefelsäure (G., B. 47, 3034). — Krystallpulver. F: 175°. Löslich in Wasser. Leicht löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen. — Gibt beim Kochen mit Wasser Phthalsäure und 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{17}H_{17}O_7N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot O_2C-HC-CO \\ | \\ OC-N(CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus der vorangehenden Verbindung in Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (G., B. 47, 3035). Aus dem durch Erwärmen von α -[2-Carbomethoxy-benzamino]-isobuttersäure mit Thionylchlorid erhaltenen Säurechlorid bei der Umsetzung mit Natrium-malonsäuredimethylester in Methanol (G., B. 46, 1338). Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Natriummethylat auf [α -Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester in Methanol (G., B. 46, 1336). — Säulen (aus Aceton). F: 155°; leicht löslich in Benzol, Aceton und Essigester; ist in Vakuum unzersetzt destillierbar (G., B. 46, 1337). — Gibt beim Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure auf 100° 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin (G., B. 46, 1337). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Methyl-[α -amino-isopropyl]-keton (G., B. 46, 1338). — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine orangerote Färbung (G., B. 46, 1337). — $NaC_{17}H_{15}O_7N$. Pulver. Löslich in kaltem Wasser (G., B. 46, 1337). — $AgC_{17}H_{15}O_7N$. Prismen (G., B. 46, 1337).

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{18}H_{19}O_7N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot O_2C-HC-CO \\ | \\ OC-N(CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$. B. Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Natriumäthylat auf [α -Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester in Alkohol (G., B. 46, 1339). — Pulver. F: 99°. Löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure auf 100° 1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-

pyrrolidin. — $\text{NaC}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}$. Prismen (aus Wasser). — $\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N})_2$. Grünlichblaues Krystallpulver.

1-[2-Carboxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CO}$
 $\text{OC} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Aus [α -Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-diäthylester beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (G., B. 47, 3035). — Krystallpulver. F: 151°. — Gibt beim Kochen mit Wasser Phthalsäure und 3.5-Dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CO}$
 $\text{OC} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Das Natriumsalz entsteht aus [α -Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-diäthylester bei der Einw. von methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung oder aus dessen Natriumsalz bei der Einw. von Methanol (G., B. 46, 1332). — Nadeln (aus Aceton). F: 133—134°. Leicht löslich in Methanol und Essigester. Löst sich leicht in Alkalilaugen, Soda-Lösung und Ammoniak. — Gibt beim Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin. — $\text{NaC}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser. — $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N})_2$. Hellblaue Krystalle. — $\text{AgC}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}$. Krystalle.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CO}$
 $\text{OC} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Das Natriumsalz entsteht aus [α -Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-diäthylester beim Behandeln mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung oder aus dessen Natriumsalz bei der Einw. von Alkohol (G., B. 46, 1327). — Prismen. F: 81°. Löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure 1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin. — Gibt mit Eisenchlorid eine orangefarbene Färbung. — $\text{NaC}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}$. Krystallpulver (aus Alkohol + Aceton + Äther). Löslich in Wasser.

3. Oxo-carbonsäuren $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$.

1. [2.6-Dioxo-4-methyl-piperidyl-(4)]-essigsäure $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2$
 $\text{OC} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO}$

[1-Phenyl-2.6-dioxo-4-methyl-piperidyl-(4)]-essigsäure-anilid, Äthan- α,α,α -triessigsäure-anilid-anil $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2$
 $\text{OC} \text{---} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \text{---} \text{CO}$. B. Neben Äthan- α,α,α -triessigsäure-trianilid beim Erhitzen von 1 Mol Äthan- α,α,α -triessigsäure mit 3 Mol Anilin auf 180° (THORPE, WOOD, Soc. 103, 1584). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 220°. Unlöslich in siedendem Alkohol, Äther und Benzol.

2. 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-carbonsäure-(3) $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$
 $\text{OC} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO}$

Nitril, 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$
 $\text{OC} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO}$. B. Beim Erhitzen von 2.6-Dioxo-4.4-dimethyl-piperidin-dicarbon-säure-(3.5)-nitril-(3) auf den Schmelzpunkt (THOLE, THORPE, Soc. 99, 432). Aus 2-Oxo-6-imino-4.4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure (TH., TH., Soc. 99, 433). — Nadeln (aus Wasser). F: 200°. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge β,β -Dimethyl-glutarsäure-imid.

3. 3.5-Dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4) $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CO}$
 $\text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bzw. desmotrope Formen.

1-[2-Carboxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CO}$
 $\text{OC} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Aus [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 0° (GABRIEL, B. 47, 3039). — Nadeln (aus Essigester). F: 147—148°.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{18}H_{19}O_7N =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{HC} \text{-----} \text{CO} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{B.} \end{array}$$

Aus [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester bei der Einw. von Natrium-methylat-Lösung (PFAEHLER, B. 46, 1713). — Prismen (aus Methanol). F: 146—147°. — Gibt beim Kochen mit Wasser 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{19}H_{21}O_7N =$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{HC} \text{-----} \text{CO} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{B.} \end{array}$$

Aus [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester bei der Einw. von Natrium-äthylat-Lösung (Pr., B. 46, 1713). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°. — Gibt beim Kochen mit Wasser 1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin.

1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{19}H_{21}O_7N =$

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{HC} \text{-----} \text{CO} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{B.} \end{array}$$

Aus [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-diäthylester bei der Einw. von Natrium-methylat-Lösung (Pr., B. 46, 1712). — Prismen (aus Methanol). F: 139—140°. — Gibt beim Kochen mit Wasser 1-[2-Carbomethoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin.

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{20}H_{23}O_7N =$

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{HC} \text{-----} \text{CO} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{B.} \end{array}$$

Aus [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-diäthylester bei der Einw. von Natrium-äthylat-Lösung oder beim Behandeln seines Natriumsalzes mit Alkohol (Pr., B. 46, 1711). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110°. — Gibt beim Erwärmen mit sehr verd. Salzsäure 1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin.

4. 3.5-Dioxo-2.2-diäthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4) $C_9H_{13}O_4N =$

$$\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{HC} \text{-----} \text{CO} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$$

1-[2-Carbäthoxy-benzoyl]-3.5-dioxo-2.2-diäthyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{21}H_{25}O_7N =$

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{HC} \text{-----} \text{CO} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \text{B. Bei der Einw.}$$

von Natriumäthylat-Lösung auf [Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäure-diäthylester (PFAEHLER, B. 46, 1706). — Krystallinisch.

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$.

1. Oxo-carbonsäuren $C_6H_5O_4N$.

1. 2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3) $C_6H_5O_4N =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$$

1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-2.4-dioxo-3-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin, Ricininsäure $C_7H_5O_4N_2 =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{-----} \text{CO} \text{-----} \text{CH} \cdot \text{CN} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$$

bezw. desmotrope Formen (S. 330). B. Beim Kochen von Ricinin mit 5%iger Kaliumcarbonat-Lösung (BÖTTCHER, B. 51, 679). — Krystalle (aus Wasser). F: 296—298° (Zers.) (B.), 292° (WINTERSTEIN, KELLER, WEINHAGEN, Ar. 255, 521). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (B.). — Wird durch Chromschwefelsäure in siedender wäßriger Lösung unter Bildung von Kohlendioxyd, Oxalsäure, Methylamin und Blausäure oxydiert (B.). Liefert bei der Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin-schwarz in salzsaurer Lösung etwas Methylamin (WIL., K., WEI., Ar. 255, 528). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung Dihydroricininsäure (S. 534) (B.). Bei der Einw. von Kaliumhypobromit entsteht neben Bromoform eine bei 256—257° schmelzende Verbindung (B.). Wird beim Kochen mit 57%iger Schwefelsäure unter Bildung von 1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin, Ammoniak und Kohlendioxyd zersetzt (WIL., K., WEI.). Bei 30-stdg. Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure auf 100° erhält man eine bei 216° unter

Zersetzung schmelzende Säure, die beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° 1-Methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-pyridin gibt (B.). Zersetzung in 1-Methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-pyridin, Ammoniak und Kohlendioxyd erfolgt auch beim Kochen von Ricininsäure mit Barytwasser oder Kalilauge; im letzten Fall entsteht außerdem noch Methylamin (B.). Beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid in Chloroform entsteht Ricinin (B.). Einw. von Methyljodid auf das Kaliumsalz oder Silbersalz im Rohr bei 150—160°: $\text{Wi., K., Wei.} - \text{AgC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$. Lichtempfindliches Krystallpulver (B.). Schwer löslich in Wasser. — $\text{AgC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Krystalle (aus Wasser) (Wi., K., Wei.). — $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol + Äther) (Wi., K., Wei.).

2. 4,5 - Dioxo - 2 - methyl - Δ^2 - pyrrolin - carbonsäure - (3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N} =$
 $\text{OC} - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$
 $\text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ bzw. desmotrope Formen.

4-Oxo-5-oximino-2-methyl- Δ^2 -pyrrolin-carbonsäure-(3)-äthylester $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 =$
 $\text{OC} - \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$

a) Gelbe Form, α -Form. B. Aus 4-Oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester beim Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (BENARY, SILBERMANN, B. 46, 1370). — Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 175°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser. Löst sich leicht in Soda-Lösung und Ammoniak. — Wird bei längerem Kochen mit Wasser oder Salzsäure zersetzt. Geht bei der Einw. von alkoh. Salzsäure in die grüne Form über. Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung 4-Oxo-5-nitrimino-2-methyl- Δ^2 -pyrrolin-carbonsäure-(3)-äthylester. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine gelb-grüne Färbung.

b) Grüne Form, β -Form. B. Aus der gelben Form (s. o.) bei der Einw. von alkoh. Salzsäure (B., S., B. 46, 1370). — Olivgrüne Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 177°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Reagiert mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung wie die gelbe Form.

4-Oxo-5-nitrimino-2-methyl- Δ^2 -pyrrolin-carbonsäure-(3)-äthylester $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3 =$
 $\text{OC} - \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$

B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 4-Oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester oder auf die beiden Formen des 4-Oxo-5-oximino-2-methyl- Δ^2 -pyrrolin-carbonsäure-(3)-äthylesters in Eisessig (B., S., B. 46, 1371). — Gelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Verpufft zwischen 201° und 214°. Schwer löslich in Wasser, mäßig in Alkohol und Eisessig. Leicht löslich in verd. Alkalilauge, Soda-Lösung und Ammoniak. — $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3 + \text{NH}_3$. Brauner Niederschlag.

4 - Oxo - 5 - oximino - 1,2 - dimethyl - Δ^2 - pyrrolin - carbonsäure - (3) $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 =$
 $\text{OC} - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$
 $\text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ B. Aus dem zugehörigen Äthylester (s. u.) bei der Einw. von 10%iger Natronlauge (B., S., B. 46, 1373). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 154° bis 155°.

4 - Oxo - 5 - oximino - 1,2 - dimethyl - Δ^2 - pyrrolin - carbonsäure - (3) - äthylester
 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 =$
 $\text{OC} - \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ B. Aus dem bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf β -Methylamino- α -chloracetyl-crotonsäureäthylester (Ergw. Bd. III/IV, S. 339) entstehenden, nicht rein erhaltenen 4-Oxy-1,2-dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester durch Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (B., S., B. 46, 1373). — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 162,5°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser. — Wird beim Erwärmen mit wäßriger oder alkoholischer Salzsäure zersetzt. Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in Eisessig die folgende Verbindung.

4 - Oxo - 5 - nitrimino - 1,2 - dimethyl - Δ^2 - pyrrolin - carbonsäure - (3) - äthylester
 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3 =$
 $\text{OC} - \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf

4-Oxo-5-oximino-1,2-dimethyl- Δ^2 -pyrrolin-carbonsäure-(3)-äthylester in Eisessig (B., S., B. 46, 1373). — Orangefarbene Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser. Löslich in Soda-Lösung und Ammoniak. — Gibt bei der Einw. von 5%iger Natronlauge Acetonoxalsäurenitramid (Ergw. Bd. III/IV, S. 261). — $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3 + \text{NH}_3$. Brauner Niederschlag.

2. β -[2.5-Dioxo-4-methyl-pyrrolinyl-(3)]-propionsäure, γ -Amylen- α,γ,δ -tricarbonsäure- γ,δ -imid, Imid der dreibasischen Hämatinsäure, Biliverdinsäure, zweibasische Hämatinsäure $C_8H_8O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}} \cdot CH_3$ (S. 333). B. Aus dem zugehörigen Methylester (s. u.) beim

Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KÜSTER, GREINER, B. 45, 2504). Aus dem höherschmelzenden Monoxim (s. u.) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (PILOTY, QUITMANN, B. 42, 4700); ebenso aus dem niedrigerschmelzenden Monoxim (s. u.) (P., THANNHAUSER, A. 390, 208). Bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf β -[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure (S. 499) (P., A. 366, 264; P., QUITMANN, B. 42, 4700; P., STOCK, DORMANN, A. 406, 369), auf β -[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure (P., St., D., A. 406, 372) oder auf β -[4-Methyl-2-äthyl-pyrryl-(3)]-propionsäure (P., St., D., A. 406, 373). Bei der Oxydation von β -[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure mit Bleidioxid (H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 1985). Bei der Oxydation verschiedener Chlorophyll-Abkömmlinge (Phylloporphyrin, Pyrroporphyrin, Rhodophyllin, Rhodoporphyrin, Phytoclorin) mit Bleidioxid oder Chromtrioxid in kalter Schwefelsäure, Chromtrioxid in heißem Eisessig oder CAROSCHER Säure (WILLSTÄTTER, ASAHINA, A. 373, 231, 234, 238). Bei der Oxydation von Hämin mit Bleidioxid in kalter schwefelsaurer Lösung sowie mit Chromschwefelsäure (W., A., A. 373, 233, 237). Aus Hämin beim Erhitzen mit Kaliummethylat-Lösung im Rohr auf 190° oder beim Hydrieren in verd. Natronlauge in Gegenwart von kolloidem Palladium und Oxydieren der entstandenen Produkte mit Bleidioxid in Schwefelsäure (F., RÖSE, H. 87, 44; F., HAHN, H. 91, 181). Bei der Oxydation von Mesoporphyrin mit Chromschwefelsäure (KÜSTER, B. 45, 1945; H. 82, 470) oder Bleidioxid und verd. Schwefelsäure (F., MEYER-BETZ, H. 82, 104), von Porphyrinogen mit Bleidioxid in Schwefelsäure (F., B., B. 46, 514), von Phoporphyrin mit Chromschwefelsäure (P., FINK, B. 46, 2026). Aus den bei der Reduktion von Hämatoporphyrin mit Zinkstaub und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhaltenen Zinksalzen durch Oxydation mit Chromschwefelsäure (P., THANNHAUSER, A. 390, 209). Bei der Oxydation von Bilirubin, Hemibilirubin und der neben Hemibilirubin bei der Reduktion des Bilirubins entstehenden Verbindung $C_{16}H_{20}O_3N_2$ mit Bleidioxid in Schwefelsäure (F., H. 73, 225; F., MEYER, H. 75, 348, 349) sowie von Bilirubinsäure mit Bleidioxid in Schwefelsäure oder mit Chromschwefelsäure (F., R., B. 45, 1583). Bei der Oxydation von Koproporphyrinmethylester mit Bleidioxid in Schwefelsäure oder mit Chromschwefelsäure (F., H. 98, 20). Bei der Vakuumdestillation der aus Uroporphyrin bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure gewonnenen Säure $C_8H_8O_4N$ (F., H. 98, 83).

Höherschmelzendes Monoxim $C_8H_{10}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}} \cdot CH_3$ oder $HO_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}} \cdot CH_3$. B. Aus β -[4.5-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure bei der

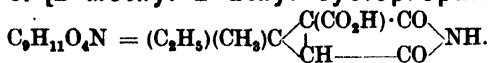
Einw. von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (PILOTY, A. 366, 263; P., QUITMANN, B. 42, 4700; P., DORMANN, A. 388, 324; P., STOCK, DORMANN, A. 406, 369), ebenso aus β -[2.4.5-Trimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure (H. FISCHER, RÖSE, H. 89, 264). Aus Bilirubin durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung und folgende Behandlung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (F., R., H. 82, 402). Bei Behandlung von Bilirubinsäure, Hemibilirubin und der neben Hemibilirubin bei der Reduktion des Bilirubins entstehenden Verbindung $C_{16}H_{20}O_3N_2$ mit Natriumnitrit in Schwefelsäure (F., H. 73, 211, 224; F., R., H. 82, 402, 403; B. 45, 3278, 3279). — Blättchen (aus Wasser). F: 246° (Zers.) (P., D.; P., St., D.), 236° (F., R., B. 45, 3278). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (P., A. 366, 263).

Niedrigerschmelzendes Monoxim $C_8H_{10}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}} \cdot CH_3$ oder $HO_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}} \cdot CH_3$. B. Aus β -[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure bei der

Einw. von Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (PILOTY, THANNHAUSER, A. 390, 207; H. FISCHER, BARTHOLOMÄUS, B. 45, 1986; F., RÖSE, B. 47, 794; P., STOCK, DORMANN, A. 406, 372). Aus β -[4-Methyl-2-äthyl-pyrryl-(3)]-propionsäure beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (P., D., A. 388, 325; B. 46, 1004; P., St., D., A. 406, 373). — Blättchen (aus Wasser). F: 210° (Zers.) (P., Th.), 215° (F.), 219° (F., R., B. 47, 794).

Methylester $C_8H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}} \cdot CH_3$ (S. 333). B. Bei der Oxydation von Dimethylhämin mit Chromsäureanhydrid in Essigsäure (KÜSTER, GREINER, B. 45, 2503).

3. [2-Methyl-2-äthyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)]-1.3-imid



[2-Methyl-2-äthyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)-amid-(1)]-1.3-imid

$C_9H_{11}O_3N_2 = (C_2H_5)(CH_3)C \begin{array}{l} \diagup C(CO \cdot NH_2) \cdot CO \\ \diagdown CH \quad \quad CO \end{array} NH.$ B. Beim Erhitzen der niedriger-schmelzenden Form des [3-Methyl-3-äthyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-amid-(1)]-1.2-imids auf 165—170° (GHIGLIENO, C. 1910 II, 807). — Krystalle (aus Wasser). F: 141° bis 143°. Leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther. — $AgC_9H_{11}O_3N_2$. Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser.

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_4N$.1. Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{11}O_4N$.

1. α,γ -Dioxo- γ -[4.5-dimethyl-pyrrolyl-(3)]-buttersäure, [4.5-Dimethyl-pyrrolyl-(3)]-brenztraubensäure $C_{10}H_{11}O_4N =$

$$HO_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C \begin{array}{l} \diagup C \cdot CH_3 \\ \diagdown HC \cdot NH \cdot \ddot{C} \cdot CH_3 \end{array}$$

[4.5-Dimethyl-pyrrolyl-(3)]-brenztraubensäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_4N =$

$$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C \begin{array}{l} \diagup C \cdot CH_3 \\ \diagdown HC \cdot NH \cdot \ddot{C} \cdot CH_3 \end{array}$$

B. Beim Kochen von 2.3-Dimethyl-4-acetyl-pyrrol und Oxalsäurediäthylester mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (PILOTY, WILL, B. 46, 2611). — Prismen (aus Alkohol). F: 180°. Löslich in Alkohol, Äther und Essigester, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure einen roten Farbstoff.

2. α,γ -Dioxo- γ -[2.4-dimethyl-pyrrolyl-(3)]-buttersäure, [2.4-Dimethyl-pyrrolyl-(3)]-brenztraubensäure $C_{10}H_{11}O_4N =$

$$CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \diagup C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H \\ \diagdown HC \cdot NH \cdot \ddot{C} \cdot CH_3 \end{array}$$

Aus dem Äthylester (s. u.) bei der Einw. von verd. Kalilauge bei Zimmertemperatur (PILOTY, WILL, B. 46, 2609). — Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). Verkohlt bei ca. 174°, ohne zu schmelzen.

[2.4-Dimethyl-pyrrolyl-(3)]-brenztraubensäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_4N =$

$$CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \diagup C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown HC \cdot NH \cdot \ddot{C} \cdot CH_3 \end{array}$$

B. Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol und Oxalsäurediäthylester mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (P., W., B. 46, 2609). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 179,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Löst sich leicht in Alkaliläugen. — Wird beim Kochen mit verd. Alkaliläugen in Oxalsäure und 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol zerlegt. Gibt bei kurzem Kochen mit konz. Salzsäure eine Verbindung $(C_{12}H_{15}O_4N)_x$ (?) (s. u.). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat erhält man 5 (bzw. 3) [2.4-Dimethyl-pyrrolyl-(3)]-pyrazol-carbonsäure-(3 bzw. 5)-hydrazid, bei der Einw. von Phenylhydrazin ein Monophenylhydrazon (s. u.).

Verbindung $(C_{12}H_{15}O_4N)_x$ (?). B. Bei kurzem Kochen von [2.4-Dimethyl-pyrrolyl-(3)]-brenztraubensäure-äthylester mit konz. Salzsäure (P., W., B. 46, 2610). — Schwarzgrünes Pulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln und Wasser. Löslich in Alkalien mit roter Farbe.

[2.4-Dimethyl-pyrrolyl-(3)]-brenztraubensäure-äthylester-monophenylhydrazon $C_{18}H_{21}O_4N_2 =$

$$CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \diagup C \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown HC \cdot NH \cdot \ddot{C} \cdot CH_3 \end{array}$$

oder

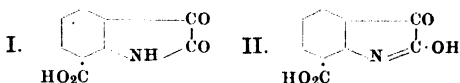
$$CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \diagup C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown HC \cdot NH \cdot \ddot{C} \cdot CH_3 \end{array}$$

B. Beim Erwärmen von [2.4-Dimethyl-pyrrolyl-(3)]-brenztraubensäure-äthylester mit Phenylhydrazin (P., W., B. 46, 2610). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Unlöslich in Wasser.

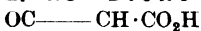
d) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-13} O_4 N$.

1.2.3-Dioxo-indolin-carbonsäure-(7)

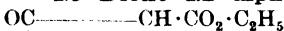
bezw. 2-Oxy-3-oxo-indolenin-car-

bonsäure-(7) $C_9 H_5 O_4 N$, Formel I bezw. II,

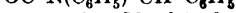
Isatin-carbonsäure-(7). B. Beim Erwärmen von 2-Oximinoacetamino-benzoesäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 546) mit konz. Schwefelsäure auf 85—100° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 241; GEIGY A.-G., D. R. P. 320647; C. 1920 IV, 223; *Frdl.* **13**, 450). — Braungelb. F: 235°.

2.4.5-Dioxo-2-phenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3) $C_{11} H_9 O_4 N$ =

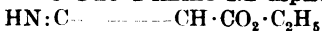
bezw. desmotrope Formen.

4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19} H_{17} O_4 N$ =

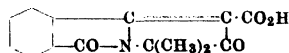
(S. 337). Liefert bei der Reduktion mit Zinkpulver in Essig-



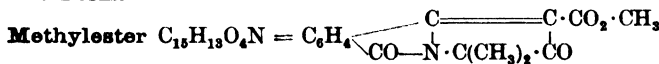
säure eine Verbindung $C_{19} H_{19} O_4 N$ oder $C_{19} H_{21} O_4 N$ (bitter schmeckende, rosa Krystalle; schmilzt bei 170—180°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser; löst sich in warmer Alkalilauge) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 289247; C. 1916 I, 195; *Frdl.* **12**, 795).

5-Oxo-4-imino-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{19} H_{19} O_3 N_2$ =

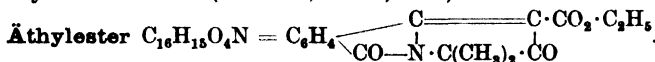
B. Aus 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 170—180° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 290531; C. 1916 I, 535; *Frdl.* **12**, 796). — Krystalle. F: 160—162°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser; unlöslich in Alkalilauge.

e) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-17} O_4 N$.1. 4-Oxo-5.5-dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolin-carbonsäure-(3), 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3)

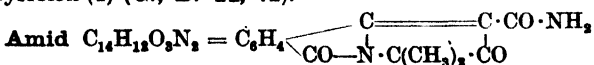
$C_{14} H_{11} O_4 N$, s. obenstehende Formel.



B. Beim Kochen von [α -Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester (S. 381) mit Natrium-malonsäure-dimethylester in Benzol (GABRIEL, B. **46**, 1340). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.



B. Bei der Einw. von 1,5 Mol Natrium-malonsäure-diäthylester auf 1 Mol α -Phthalimido-isobutyrylchlorid in siedendem Benzol (GABRIEL, B. **44**, 62, 70). Aus [α -Phthalimido-isobutyryl]-malonsäure-diäthylester (S. 381) beim Kochen seines Natriumsalzes mit Wasser (IMMENDÖRFER, B. **46**, 615) oder beim Kochen mit Natrium in Benzol (G., B. **44**, 71) oder mit Natrium-malonsäure-diäthylester in Benzol (G., B. **46**, 1340). — Hellgelbe Prismen (aus Aceton). F: 176—177°; schwer löslich in Äther, löslich in heißem Alkohol und Aceton; unlöslich in Kalilauge und Ammoniak (G., B. **44**, 70, 71). — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) 2.2-Dimethyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^2 -pyrrolon-(3) und 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4) (G., B. **44**, 72).



B. Aus [α -Phthalimido-isobutyryl]-essigsäure-amid beim Erhitzen auf ca. 170°, beim Verreiben mit Soda-Lösung oder bei der Einw. von Ammoniak oder Piperidin in wäßriger oder alkoholischer Lösung (GABRIEL, B. **46**, 1351). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 217°. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4).

Nitril, 5.5-Dimethyl-3-cyan-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4) $C_{14}H_{10}O_2N_2 =$
 $C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}$. B. Beim Erwärmen von [α -Phthalimido-isobutyryl]-essigsäure-nitril mit verd. Ammoniak, verd. Natronlauge oder Soda-Lösung (G., B. 46, 1349). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 273°. Schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) 5.5-Dimethyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4).

2. 4-Oxo-5-methyl-5-äthyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolin-carbonsäure-(3), 5-Methyl-5-äthyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3) $C_{18}H_{18}O_4N$, s. obestehende Formel.

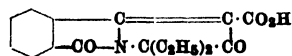
Methylester $C_{18}H_{18}O_4N = C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}$. B. Aus [Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl]-malonsäure-dimethylester beim Kochen mit Natrium-malonsäure-dimethylester in Benzol (PFAEHLER, B. 46, 1714). — Gelbe Prismen (aus Methanol). F: 130–131°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkaliläugen. — Liefert bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) 2-Methyl-2-äthyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3).

Äthylester $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2H_5 \\ \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}$. B. Analog dem Methylester (Pr., B. 46, 1714). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkaliläugen. — Verhält sich gegen Bromwasserstoffsäure wie der Methylester.

3. Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4N$.

1. 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-[2-carboxy-benzoyl]-pyrrol, 2-[3,5-Dimethyl-4-acetyl-pyrrolyl-(2)]-benzoesäure $C_{16}H_{12}O_4N =$
 $CH_3 \cdot C \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}$. B. Beim Kochen von 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-phthalidyliden-pyrrolenin (Syst. No. 4298) mit 5%iger Kalilauge (H. FISCHER, KROLLPFEIFFER, H. 82, 268). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176–178°.

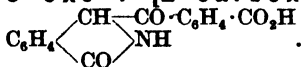
2. 4-Oxo-5,5-diäthyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolin-carbonsäure-(3), 5,5-Diäthyl-1(CO).2-benzoylen- Δ^2 -pyrrolon-(4)-carbonsäure-(3) $C_{18}H_{18}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



Methylester $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}$. B. Beim Kochen von

[Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäuredimethylester mit Natrium-malonsäuredimethylester in Benzol (PFAEHLER, B. 46, 1709). — Citronengelbe Nadeln (aus Methanol). F: 109° bis 110°. Ziemlich leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalien. — Liefert beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,48) 2,2-Diäthyl-5-[2-carboxy-phenyl]- Δ^4 -pyrrolon-(3).

Äthylester $C_{18}H_{18}O_4N = C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2H_5 \\ \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}$. B. Aus [Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäurediäthylester und Natrium-malonsäurediäthylester oder aus dem Natriumsalz des [Phthalimido-diäthyl-acetyl]-malonsäurediäthylesters und Malonsäurediäthylester in siedendem Benzol (Pr., B. 46, 1709). In geringer Menge bei der Umsetzung von Phthalimido-diäthyl-acetylchlorid mit Natrium-malonsäurediäthylester in Benzol (Pr., B. 46, 1707, 1709). — Citronengelbe Krystalle. F: 85–85,5°. — Verhält sich gegen Bromwasserstoffsäure wie der Methylester.

f) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-21} O_4 N$.3-Oxo-1-[2-carboxy-benzoyl]-isoindolin $C_{16} H_{11} O_4 N =$ 3-Oxo-1-[2-aminoformyl-benzoyl]-isoindolin (?) bzw. 1-Oxy-3,3'-dioxo-diisoindolinylnyl-(1.1') (?) $C_{16} H_{11} O_3 N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2 \\ \diagdown NH \end{array}$ (?) bzw.
$$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown HN \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup C(OH) \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} C_6H_4 (?)$$

B. Beim Kochen von 3-Oxy-phthalimidin (S. 456) mit Eisessig (REISSERT, B. 46, 1488). — Nadeln (aus Eisessig). F: 240—241°.

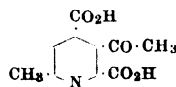
3. Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-5} O_5 N$.4-Oxo-2,6-diisopropyl-piperidin-dicarbonsäure-(3,5), 2,6-Diisopropyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3,5) $C_{13} H_{21} O_5 N =$
 $HO_2C \cdot HC \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2H$ 

Diäthylester $C_{17} H_{29} O_5 N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Sättigen eines Gemisches von 1 Mol Acetondicarbonsäurediäthylester und 2 Mol Isobutyraldehyd mit Ammoniak (PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. 47, 1127; C. 1916 I, 1055). — Krystalle (aus Ligroin). F: 57°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Liefert bei der Oxidation mit Chromtrioxyd in Essigsäure sehr geringe Mengen einer bei 243° schmelzenden Verbindung. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung. — Hydrochlorid. F: 157°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{17} H_{29} O_5 N + HNO_3$. Krystalle. F: 106°. — $2C_{17} H_{29} O_5 N + 2HCl + PtCl_4$. Orangeroter Niederschlag.

b) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-11} O_5 N$.6-Methyl-3-acetyl-pyridin-dicarbonsäure-(2,4) $C_{10} H_9 O_5 N$,

s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ROTHE, C. 1932 I, 2718. — B. Das Ammoniumsalz entsteht beim Aufbewahren des Ammoniumsalzes der Acetonoxalsäure (MUMM, BERGELL, B. 45, 3047). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 133°, wasserfrei bei 175° (Zers.) (M., B.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser, schwer in Chloroform und Äther, unlöslich in Petroläther, Ligroin und Benzol (M., B.). — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt sowie beim Kochen mit Eisessig 2-Methyl-5-acetyl-pyridin-carbonsäure-(4) (M., B.; R.). — Gibt mit Ferrosulfat in wäßr. Lösung eine orangegelbe Färbung (M., B.).

c) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-15} O_5 N$.

4-[2,4,5-Trioxo-pyrrolidyl-(3)]-phenylessigsäure, 2,4,5-Trioxo-3-

[4-carboxymethyl-phenyl]-pyrrolidin $C_{13} H_9 O_5 N =$

$$OC \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \diagdown NH \cdot CO \end{array}$$
4-[2,4,5-Trioxo-pyrrolidyl-(3)]-phenylessigsäure-äthylester, 2,4,5-Trioxo-3-[4-carboxymethyl-phenyl]-pyrrolidin $C_{14} H_{13} O_5 N =$

$$OC \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown NH \cdot CO \end{array}$$

B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine wäßrig-alkoholische Lösung von p-Xylylencyanidoxalsäureäthylester (Ergw. Bd. X, S. 451) (WISLIZENUS, PENNDORF, B. 43, 1840). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 180—181°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Wasser. — Gibt mit alkoh. Natronlauge oder konz. Soda-Lösung ein rotes Natriumsalz. — Gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig grüne Färbung.

d) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-21} O_5 N$.

1. 4-Oxo-2-[2-carboxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3)

$C_{17}H_{13}O_5N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$. B. Beim Erwärmen von [2-Phthalimido- α -methoxy-benzal]-malonsäure-dimethylester (S. 379) mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, LÖWENBERG, B. 51, 1498). — Nadeln und Tafeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 248° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer bzw. unlöslich in Aceton und Essigester. — Zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum. Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180° Kohlendioxyd, Anilin und Phthalidyllessigsäure.

2. 4-Oxo-2.6-diphenyl-piperidin-dicarbonssäure-(3.5), 2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonssäure-(3.5) $C_{19}H_{17}O_5N =$

$\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. 2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonssäure-(3.5)-diamid $C_{19}H_{15}O_5N_2 =$
 $H_2N \cdot \text{OC} \cdot \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. B. Aus 2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (ZONIEW, Ж. 44, 662; C. 1912 II, 1566). — F: 245–247°. Schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

1-Methyl-2.6-diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester
 $C_{24}H_{27}O_5N = \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$.

a) Niedrigerschmelzende Form (S. 352). Beim Erhitzen mit Methyljodid erhält man außer dem Hydrojodid nach dem Sättigen der Lösung mit Chlorwasserstoff das Hydrochlorid der höherschmelzenden Form und ein bei 141° schmelzendes Salz, das eine bei 105° bis 108° schmelzende Base liefert (PETRENKO-KRITSCHENKO, PUTJATA, GANDELMAN, Ж. 48, 1858; C. 1923 I, 1590). — Hydrojodid. F: 160°.

b) Höherschmelzende Form (S. 352). B. Geringe Mengen des Hydrochlorids erhält man, wenn man 2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester oder die niedrigerschmelzende Form (s. o.) mit Methyljodid erhitzt und die erhaltene Lösung mit Chlorwasserstoff sättigt (PETRENKO-KRITSCHENKO, PUTJATA, GANDELMAN, Ж. 48, 1859; C. 1923 I, 1590).

1-Benzyl-2.6-diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonssäure-(3.5)-diäthylester
 $C_{30}H_{31}O_5N = \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. B. Durch Kondensation von

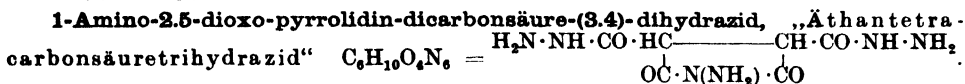
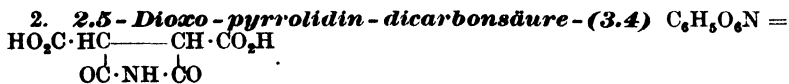
Acetondicarbonssäurediäthylester mit Benzaldehyd und Benzylamin in Benzol bzw. aus dem hierbei primär entstehenden α , ϵ -Bis-benzylamino- γ -oxo- α , ϵ -diphenyl-pentan- β , δ -dicarbonssäurediäthylester (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 710) beim Erwärmen mit Alkohol (PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. 47, 1130; C. 1916 I, 1055). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90°.

4. Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-7} O_6 N$.1. Oxo-carbonsäuren $C_6H_5O_6N$.

1. 3.4-Dioxy-pyrrolidin-dicarbonssäure-(2.5) $C_6H_5O_6N =$
 $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CO} \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$

1-Phenyl-3.4-dioxy-pyrrolidin-dicarbonssäure-(2.5)-diäthylester $C_{16}H_{17}O_6N =$
 $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{HC} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3.4-dioxy-pyrrol-dicarbonssäure-(2.5)-diäthylester, S. 568.



B. Das Hydrazinsalz entsteht beim Erwärmen von Äthan-tetracarbonssäure-(1.1.2.2)-tetrahydrazid (Ergw. Bd. II, S. 332) mit Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 370). — $C_6H_{10}O_4N_6 + 3HCl$. Krystalle. F: 182–183° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in konz. Salzsäure. — $N_2H_4 + C_6H_{10}O_4N_6$. Sehr hygroskopisches gelbes Pulver. Sintert bei 128° bis 131°; ist bei 142° geschmolzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol.

1-Isopropylidenamino-2.5-dioxo-pyrrolidin-dicarbonssäure-(3.4)-bis-isopropylidenhydrazid $C_{15}H_{22}O_4N_6 = [(CH_3)_2C:N \cdot NH \cdot CO]_2C_4H_2O_2N:N:C(CH_3)_2$. B. Aus dem Hydrazinsalz des „Äthantetracarbonssäuretrihydrazids“ beim Erwärmen mit Aceton (C., *J. pr.* [2] **94**, 371, 372). — Wird je nach den Bedingungen wasserfrei oder mit 3 Mol Krystallwasser(?) erhalten. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 138–140° (Zers.) und ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 90–92°, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol, löst sich in wenig Aceton oder Chloroform und wird durch einen Überschuß dieser Lösungsmittel wieder gefällt.

1-Benzal-amino-2.5-dioxo-pyrrolidin-dicarbonssäure-(3.4)-bis-benzalhydrazid $C_{27}H_{22}O_4N_6 = (C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO)_2C_4H_2O_2N:N:CH \cdot C_6H_5$. B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Schütteln mit Benzaldehyd und verd. Schwefelsäure (C., *J. pr.* [2] **94**, 373). — Krystalle (aus Alkohol). F: 193–194°. Unlöslich in Wasser und Chloroform, sehr schwer löslich in Äther, ziemlich schwer in heißem Alkohol.



2.5-Dioxo-pyrrolidin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(3)-amid $C_9H_{12}O_5N_2 =$

$$H_2C \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array} \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$$
 B. Aus 5-Oxo-2-imino-pyrrolidin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(3)-amid bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 1689). — Nadeln. F: 127°. Leicht löslich in warmem Wasser. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Tricarballysäure.

5-Oxo-2-imino-pyrrolidin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(3)-amid $C_9H_{12}O_4N_2 =$

$$H_2C \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C:NH \end{array} \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$$
 B. Aus Natrium-cyanessigester und Chloracetamid in siedendem Alkohol (TH., TH., *Soc.* **99**, 1688). — Nadeln (aus Wasser). F: 191° (Zers.). Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Gibt bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure 2.5-Dioxo-pyrrolidin-[carbonsäure-(3)-äthylester]-essigsäure-(3)-amid, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Tricarballysäure.

2.5-Dioxo-3-cyan-pyrrolidin-essigsäure-(3)-nitril $C_7H_5O_2N_3 =$

$$H_2C \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array} \cdot C(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$$
 B. Bei kurzem Aufkochen von 2-Oxo-5-imino-3-cyan-pyrrolidin-essigsäure-(3)-nitril mit verd. Salzsäure (TH., TH., *Soc.* **99**, 1687). — Prismen (aus Wasser). F: 137–138°. Löslich in Wasser mit schwach saurer Reaktion. Löslich in Alkalicarbonat-Lösungen.

2-Oxo-5-imino-3-cyan-pyrrolidin-essigsäure-(3)-nitril $C_7H_5ON_4 =$

$$HN \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array} \cdot C(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$$
 B. Aus Natrium-cyanacetamid und Jodacetonitril in Alkohol (TH., TH., *Soc.* **99**, 1687). — Prismen (aus Wasser). Verkohlt bei 215–220°, ohne zu schmelzen. Löslich in verd. Mineralsäuren und in Alkalilaugen, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen. — Liefert bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure 2.5-Dioxo-3-cyan-pyrrolidin-essigsäure-(3)-nitril, bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure Tricarballysäure. Gibt beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge, Ansäuern und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 180° Tricarballysäure- α - β -imid (S. 584).

3. 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3,5) $C_9H_{11}O_6N = HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO_2H$. *B.* Neben 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-piperidin beim Kochen von 2-Oxo-6-imino-4,4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (s. u.) mit verd. Kalilauge (THOLE, THORPE, *Soc.* 99, 433). — Prismen (aus Wasser). F: 225–230° (Zers.). Unlöslich in Äther. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-piperidin über.

2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3,5)-mononitril, 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5) $C_9H_{10}O_6N_2 = HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CN$. *B.* Aus 2-Oxo-6-imino-4,4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid beim Kochen mit Wasser (TH., TH., *Soc.* 99, 432). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 221° unter Bildung von 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-3-cyan-piperidin. — Liefert beim Kochen mit Alkaliläugen 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-piperidin. — Das Ammoniumsalz und das Natriumsalz sind schwer löslich.

2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3,5)-amid-nitril, 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_9H_{11}O_6N_2 = H_2N \cdot CO \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CN$. *B.* Aus 2-Oxo-6-imino-4,4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid beim Aufkochen mit verd. Salzsäure (TH., TH., *Soc.* 99, 431). — Nadeln (aus Wasser). F: 250° (Zers.). Löslich in Soda-Lösung. — Gibt bei längerem Kochen mit Alkaliläugen 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-piperidin.

2-Oxo-6-imino-4,4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3,5)-amid-(5)-nitril-(3), 2-Oxo-6-imino-4,4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_9H_{11}O_6N_2 = H_2N \cdot CO \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CN$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Cyanacetamid und Aceton

in Wasser bei Gegenwart von wenig Piperidin oder Kaliumhydroxyd (THOLE, THORPE, *Soc.* 99, 430). — Prismen (aus Wasser). F: 234° (Zers.). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. — Gibt beim Kochen mit Wasser 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5) und geringe Mengen der Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3629); diese Verbindung entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei kurzem Behandeln mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad. Bei längerem Kochen mit Kalilauge erhält man 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3,5) und 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-piperidin. Gibt bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid; bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure erhält man 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-3-cyan-piperidin und β, β -Dimethyl-propan- α, γ, γ -tetracarbonsäure-diimid (Syst. No. 3629). Liefert beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure β, β -Dimethyl-glutarsäure. — $2C_9H_{11}O_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver.

2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-piperidin-dicarbonsäure-(3,5)-dinitril, 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-3,5-dicyan-piperidin, β, β -Dimethyl- α, α' -dicyan-glutarsäure-imid $C_9H_9O_6N_4 = NC \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CN$ (S. 354). *B.* Neben überwiegenden Mengen 2-Oxo-6-imino-4,4-dimethyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid aus Aceton und Cyanacetamid in Gegenwart von etwas Piperidin oder Kaliumhydroxyd in Wasser (THOLE, THORPE, *Soc.* 99, 431; THOR., WOOD, *Soc.* 103, 1591). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212° (THOL., THOR.; THOR., W.). — Liefert beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure β, β -Dimethyl-glutarsäure (THOR., W.). Geht bei Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in β, β -Dimethyl-propan- α, γ, γ -tetracarbonsäure-diimid (Syst. No. 3629) über (THOR., W.).

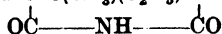
2,6-Dioxo-1,4,4-trimethyl-3,5-dicyan-piperidin, β, β -Dimethyl- α, α' -dicyan-glutarsäure-methylimid $C_{10}H_{11}O_6N_4 = NC \cdot HC \cdot C(CH_3)_3 \cdot CH \cdot CN$ (S. 354). Löslichkeit in Methanol bei 15°: 3,05 g, bei 50°: 10,4 g in 100 g Lösung (SAVARRO, *Atti Accad. Torino* 48 [1913], 958).

1-Äthyl-2,6-dioxo-4,4-dimethyl-3,5-dicyan-piperidin, β, β -Dimethyl- α, α' -dicyan-glutarsäure-äthylimid $C_{11}H_{13}O_6N_4 = NC \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CN$ (S. 354). Löslichkeit in Methanol bei 15°: 10,5 g, bei 50°: 65,8 g in 100 g Lösung (SAVARRO, *Atti Accad. Torino* 48 [1913], 958).

2. 2,6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{10}H_{13}O_6N = HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$



2,6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-nitril, 2,6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_{10}H_{13}O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot HC \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH \cdot CN$

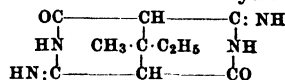


B. Aus 2-Oxo-6-imino-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid (s. u.) bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure (THOLE, THORPE, Soc. 99, 439). — Prismen (aus Wasser). F: 230—235° (Zers.). Löslich in Soda-Lösung. — Gibt beim Kochen mit verd. Kalilauge 2,6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin.

2-Oxo-6-imino-4-methyl-4-äthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-amid-(5)-nitril-(3), 2-Oxo-6-imino-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_{10}H_{14}O_5N_4 = H_2N \cdot C \text{---} NH \text{---} CO$



B. Aus Cyanacetamid und Methyl-äthylketon in Gegenwart von Piperidin in wäbr. Lösung (THOLE, THORPE, Soc. 99, 437, 438). — Tafeln (aus salzsaurer Lösung durch Natriumacetat). F: 225° (Zers.). Löslich in verd. Kalilauge mit gelber Farbe. — Gibt bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure 2,6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid. Liefert beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure β -Methyl- β -äthyl-glutarsäure. Gibt beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung oder bei kurzem Erwärmen mit Kalilauge die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3629); bei längerem Kochen mit verd. Kalilauge erhält man 2,6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin. — $2C_{10}H_{14}O_5N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Tafeln.

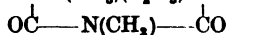


2,6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2,6-Dioxo-4-methyl-4-äthyl-3,5-dicyan-piperidin, β -Methyl- β -äthyl- α,α' -dicyan-glutarsäure-imid $C_{10}H_{11}O_5N_5 = NC \cdot HC \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH \cdot CN$



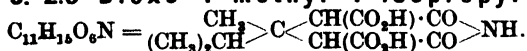
(S. 355). *B.* Neben überwiegenden Mengen 2-Oxo-6-imino-4-methyl-4-äthyl-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid aus Methyl-äthylketon und Cyanacetamid in Gegenwart von Piperidin in wäbr. Lösung (THOLE, THORPE, Soc. 99, 438; THOR., WOOD, Soc. 103, 1592). — Prismen (aus Alkohol). F: 192° (THOL., THOR.; THOR., W.). Löslichkeit in Methanol bei 15°: 8,41 g, bei 50°: 10,9 g in 100 g Lösung (SAVARRO, Atti Accad. Torino 48 [1913], 958). — Liefert beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure β -Methyl- β -äthyl-glutarsäure, beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure β -Methyl- β -äthyl-propan- $\alpha,\alpha',\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure-diimid (Syst. No. 3629) (THOR., W.).

2,6-Dioxo-1,4-dimethyl-4-äthyl-3,5-dicyan-piperidin, β -Methyl- β -äthyl- α,α' -dicyan-glutarsäure-methylimid $C_{11}H_{13}O_5N_5 = NC \cdot HC \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH \cdot CN$



(S. 355). Löslichkeit in Methanol bei 15°: 0,68 g, bei 50°: 2,35 g in 100 g Lösung (SAVARRO, Atti Accad. Torino 48 [1913], 958).

3. 2,6-Dioxo-4-methyl-4-isopropyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)



Dinitril, 2,6-Dioxo-4-methyl-4-isopropyl-3,5-dicyan-piperidin, β -Methyl- β -isopropyl- α,α' -dicyan-glutarsäure-imid $C_{11}H_{15}O_5N_3 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{(CH}_3)_2\text{CH} \end{array} > \text{C} < \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$

(S. 357). *B.* {Aus Methylisopropylketon ... (MINOZZI, G. 30 I, 274); KON, THORPE, Soc. 115, 701}. — F: 233—234°. — Gibt bei der Hydrolyse mit 60%iger Schwefelsäure β -Methyl- β -isopropyl-glutarsäure.

4. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{17}O_6N$.

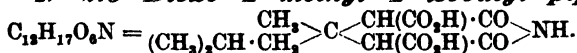
1. 2,6-Dioxo-4-methyl-4-sek.-butyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)



Dinitril, 2,6-Dioxo-4-methyl-4-sek.-butyl-3,5-dicyan-piperidin, β -Methyl- β -sek.-butyl- α,α' -dicyan-glutarsäure-imid $C_{12}H_{15}O_5N_3 =$

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} > \text{C} < \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}.$ *B.* In sehr geringer Menge aus Methyl-sek.-butylketon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (KON, THORPE, Soc. 115, 702). — Tafeln (aus Alkohol). F: 215—216°.

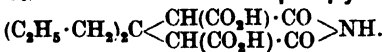
2. 2,6-Dioxo-4-methyl-4-isobutyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)



Dinitril, 2,6-Dioxo-4-methyl-4-isobutyl-3,5-dicyan-piperidin, β -Methyl- β -isobutyl- α, α' -dicyan-glutarsäure-imid $C_{13}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2CH \cdot \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}} > C \begin{matrix} \text{CH}(CN) \cdot CO \\ \text{CH}(CN) \cdot CO \end{matrix} > NH$ (S. 358). Liefert beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure β -Methyl- β -isobutyl-glutarsäure (GUARESCHI, G. 49 I, 129).

3. 2,6-Dioxo-4-äthyl-4-propyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{13}H_{17}O_6N =$ 

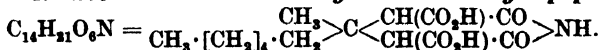
Dinitril, 2,6-Dioxo-4-äthyl-4-propyl-3,5-dicyan-piperidin, β -Äthyl- β -propyl- α, α' -dicyan-glutarsäure-imid $C_{13}H_{15}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}} > C \begin{matrix} \text{CH}(CN) \cdot CO \\ \text{CH}(CN) \cdot CO \end{matrix} > NH$ (S. 358). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure β -Äthyl- β -propyl-glutarsäure (GUARESCHI, C. 1901 I, 821; G. 49 I, 129).

5. 2,6-Dioxo-4,4-dipropyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) $C_{13}H_{19}O_6N =$ 

Dinitril, 2,6-Dioxo-4,4-dipropyl-3,5-dicyan-piperidin, β, β -Dipropyl- α, α' -dicyan-glutarsäure-imid $C_{13}H_{17}O_2N_3 = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2C > C \begin{matrix} \text{CH}(CN) \cdot CO \\ \text{CH}(CN) \cdot CO \end{matrix} > NH$ (S. 358). Liefert beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure β, β -Dipropyl-glutarsäure (GUARESCHI, G. 49 I, 126).

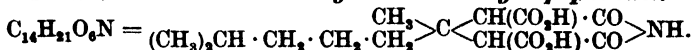
6. Oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{21}O_6N$.

1. 2,6-Dioxo-4-methyl-4-n-hexyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)



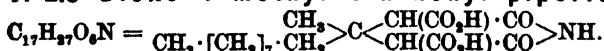
Dinitril, 2,6-Dioxo-4-methyl-4-n-hexyl-3,5-dicyan-piperidin, β -Methyl- β -n-hexyl- α, α' -dicyan-glutarsäure-imid $C_{14}H_{19}O_2N_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}} > C \begin{matrix} \text{CH}(CN) \cdot CO \\ \text{CH}(CN) \cdot CO \end{matrix} > NH$ (S. 359). Liefert beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure β -Methyl- β -n-hexyl-glutarsäure (GUARESCHI, G. 49 I, 131).

2. 2,6-Dioxo-4-methyl-4-isohexyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)



Dinitril, 2,6-Dioxo-4-methyl-4-isohexyl-3,5-dicyan-piperidin, β -Methyl- β -isohexyl- α, α' -dicyan-glutarsäure-imid $C_{14}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_2CH \cdot \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}} > C \begin{matrix} \text{CH}(CN) \cdot CO \\ \text{CH}(CN) \cdot CO \end{matrix} > NH$ (S. 359). Liefert beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure β -Methyl- β -isohexyl-glutarsäure (GUARESCHI, G. 49 I, 130).

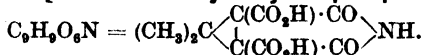
7. 2,6-Dioxo-4-methyl-4-n-nonyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)



Dinitril, 2,6-Dioxo-4-methyl-4-n-nonyl-3,5-dicyan-piperidin, β -Methyl- β -n-nonyl- α, α' -dicyan-glutarsäure-imid $C_{17}H_{25}O_2N_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}} > C \begin{matrix} \text{CH}(CN) \cdot CO \\ \text{CH}(CN) \cdot CO \end{matrix} > NH$ (S. 359). Liefert beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure β -Methyl- β -n-nonyl-glutarsäure (GUARESCHI, G. 49 I, 131).

b) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-9}O_6N$.

1. [3.3-Dimethyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid



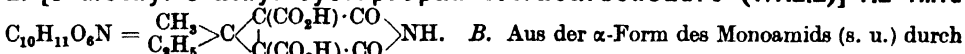
[3.3 - Dimethyl - 1.2 - dicyan - cyclopropan - dicarbonsäure - (1.2)] - methylimid

$C_{10}H_9O_2N_3 = (CH_3)_2C \begin{array}{c} \diagup C(CN) \cdot CO \\ \diagdown C(CN) \cdot CO \end{array} N \cdot CH_3$ (S. 362). Löslichkeit in Methanol bei 15°: 0,34 g, bei 50°: 0,79 g in 100 g Lösung (SAVARRO, *Atti Accad. Torino* 48 [1913], 958).

[3.3 - Dimethyl - 1.2 - dicyan - cyclopropan - dicarbonsäure - (1.2)] - äthylimid

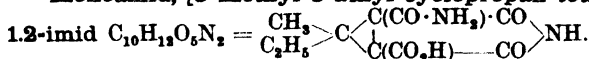
$C_{11}H_{11}O_2N_3 = (CH_3)_2C \begin{array}{c} \diagup C(CN) \cdot CO \\ \diagdown C(CN) \cdot CO \end{array} N \cdot C_2H_5$ (S. 363). Löslichkeit in Methanol bei 15°: 0,33 g, bei 50°: 0,41 g in 100 g Lösung (S., *Atti Accad. Torino* 48 [1913], 958).

2. [3-Methyl-3-äthyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid



Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (GHIGLIENO, C. 1910 II, 807). Aus der α -Form des Dinitrils (s. u.) durch Verseifung mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge (GH., C. 1910 II, 806). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus wasserhaltigem Äther). Zersetzt sich bei 182—183° (MAQUENNEScher Block). Leicht löslich in Wasser, Äther und Essigsäure. — Gibt beim Erhitzen auf 100—140° [1-Methyl-1-äthyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)]-imid (S. 342). — $NaC_{10}H_{10}O_6N + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol).

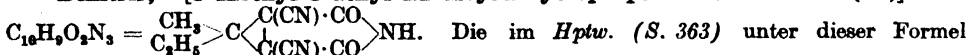
Monoamid, [3-Methyl-3-äthyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-amid-(1)]-



a) Niedrigerschmelzende Form, α -Form. B. Aus der α -Form des Dinitrils (s. u.) durch Verseifung mit 2 Mol 1n-Natronlauge (GHIGLIENO, C. 1910 II, 806). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt im Capillarrohr gegen 194° (Zers.), auf dem MAQUENNESchen Block bei 232—235°. Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in kaltem Wasser (0,8 Tle. in 100 Tln. bei 15°), Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. — Gibt beim Erhitzen auf 165—170° [2-Methyl-2-äthyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.3)-amid-(1)]-1.3-imid (S. 590). Liefert mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure [3-Methyl-3-äthyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid. — $NH_4C_{10}H_{11}O_6N_2$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. — Natriumsalz. Krystallwasserhaltige Prismen. — $Ag_2C_{10}H_{10}O_6N_2 + 2H_2O$. Krystallpulver.

b) Höhererschmelzende Form, β -Form. B. Aus der β -Form des Dinitrils (s. u.) durch Verseifung mit 2 Mol 1n-Natronlauge (GHIGLIENO, C. 1910 II, 806). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt im Capillarrohr gegen 206° (Zers.), auf dem MAQUENNESchen Block bei 280°. Unlöslich in Alkohol und Aceton; 100 Tle. Wasser von 18° lösen 0,21 Tle. — $Ag_2C_{10}H_{10}O_6N_2 + 2H_2O$. Mikrokrystallinisch. Löslich in Wasser. Leicht veränderlich.

Dinitril, [3-Methyl-3-äthyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid



beschriebene Verbindung ist ein Gemisch zweier Formen (GHIGLIENO, C. 1910 II, 806).

a) Höhererschmelzende Form, α -Form. B. Neben der niedrigerschmelzenden Form beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4-methyl-4-äthyl-3.5-dicyan-piperidin mit 50%iger Essigsäure unter Durchleiten von Luft; man trennt die beiden Formen durch fraktionierte Extraktion mit Äther und Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln (GH., C. 1910 II, 806). — Prismen (aus Essigsäure und verd. Alkohol). Schmilzt im Capillarrohr bei 241—243° (Zers.), auf dem MAQUENNESchen Block bei 248—249°. Löslich in ca. 150 Tln. kaltem Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton. Zeigt bei der Titration gegen Phenolphthalein das Verhalten einer schwachen einbasischen Säure. — Liefert bei der Verseifung mit 2 Mol 1n-Natronlauge die α -Form des Monoamids (s. o.), mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge [3-Methyl-3-äthyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid.

b) Niedrigerschmelzende Form, β -Form. B. s. im vorangehenden Abschnitt. — Nadeln (aus Alkohol, Wasser oder verd. Essigsäure), ätherhaltige Krystalle (aus Äther). F: 202—203° (im Capillarrohr) bzw. 203—204° (MAQUENNEScher Block) (GH., C. 1910 II,

806). Löslich in ca. 30 Tln. Äther; ist auch in anderen Lösungsmitteln leichter löslich als die α -Form. Zeigt bei der Titration gegen Phenolphthalein das Verhalten einer schwachen einbasischen Säure.

[3-Methyl-3-äthyl-1,2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1,2)]-methylimid
 $C_{11}H_{11}O_2N_3 = \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array} > C \begin{array}{c} C(CN) \cdot CO \\ \diagdown \\ C(CN) \cdot CO \end{array} > N \cdot CH_3$ (S. 363). Löslichkeit in Methanol bei 15°: 1.37 g, bei 50°: 5.45 g in 100 g Lösung (SAVARRO, *Atti Accad. Torino* 48 [1913], 958).

3. 2,6-Dioxo-4,4-tetramethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3,5), [Cyclopentan-dimalonsäure-(1,1)]-monoimid $C_{11}H_{15}O_6N =$
 $H_2C \cdot CH_2 \begin{array}{c} CH(CO_2H) \cdot CO \\ \diagdown \\ CH(CO_2H) \cdot CO \end{array} > NH.$

Diamid $C_{11}H_{15}O_4N_3 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \\ \diagup \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} > C \begin{array}{c} CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO \\ \diagdown \\ CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO \end{array} > NH.$ B. Aus dem Dinitril (s. u.) durch Behandlung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (KON, THORPE, *Soc.* 115, 701). — Prismen (aus Alkohol). Färbt sich von 285° an dunkel, verkohlt bei 310°. — Gibt beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure Cyclopentan-diessigsäure-(1,1).

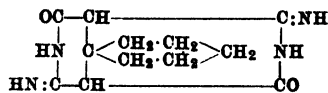
Dinitril, 2,6-Dioxo-4,4-tetramethylen-3,5-dicyan-piperidin, [Cyclopentan-bis-cyanessigsäure-(1,1)]-imid $C_{11}H_{11}O_2N_3 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \\ \diagup \\ H_2C \cdot CH_2 \end{array} > C \begin{array}{c} CH(CN) \cdot CO \\ \diagdown \\ CH(CN) \cdot CO \end{array} > NH.$ B. Aus Cyclopentanon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (KON, THORPE, *Soc.* 115, 701). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179–180°. — Gibt bei Behandlung mit kalter konzentrierter Schwefelsäure das Diamid (s. o.), beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure Cyclopentan-diessigsäure-(1,1).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{15}O_6N$.

1. 2,6-Dioxo-4,4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3,5), [Cyclohexan-dimalonsäure-(1,1)]-monoimid $C_{12}H_{15}O_6N =$
 $H_2C \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > C \begin{array}{c} CH(CO_2H) \cdot CO \\ \diagdown \\ CH(CO_2H) \cdot CO \end{array} > NH.$ B. Aus dem Amid-nitril (s. u.) oder aus 2-Oxo-6-imino-4,4-pentamethylen-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid beim Kochen mit wäßr. Kalilauge (THOLE, THORPE, *Soc.* 99, 444). — Nadeln (aus Wasser). F: 117°. Sehr schwer löslich in Äther. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Cyclohexan-diessigsäure-(1,1)-imid (S. 342) über.

2,6-Dioxo-4,4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3,5)-amid-nitril, 2,6-Dioxo-4,4-pentamethylen-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_{12}H_{15}O_6N_3 =$
 $H_2C \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > C \begin{array}{c} CH(CN) \cdot CO \\ \diagdown \\ CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO \end{array} > NH.$ B. Aus der nachfolgenden Verbindung bei kurzem Erhitzen mit verd. Salzsäure (TH., TH., *Soc.* 99, 444). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 260° unter Bildung einer trüben Schmelze, die bei 300° klar wird und sich zersetzt. Löst sich allmählich in Soda-Lösung. — Gibt beim Kochen mit verd. Kalilauge 2,6-Dioxo-4,4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3,5). Liefert beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure Cyclohexan-diessigsäure-(1,1).

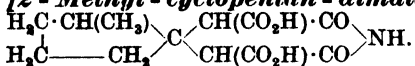
2-Oxo-6-imino-4,4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3,5)-amid-(5)-nitril-(3), 2-Oxo-6-imino-4,4-pentamethylen-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_{12}H_{15}O_6N_4 =$
 $H_2C \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > C \begin{array}{c} CH(CN) \cdot CO \\ \diagdown \\ CH(CO \cdot NH_2) \cdot C(:NH) \end{array} > NH.$ B. Aus Cyanacetamid und Cyclohexanon in Gegenwart von Piperidin oder Natronlauge in verd. Alkohol (TH., TH., *Soc.* 99, 443). — Mikroskopische Nadeln (aus salzsaurer Lösung durch Natriumacetat). F: 305° (Zers.). Leicht löslich in Mineralsäuren, löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit verd. Salzsäure 2,6-Dioxo-4,4-pentamethylen-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid. Gibt beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure Cyclohexan-diessigsäure-(1,1). Geht beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung oder bei kurzem Erwärmen mit Kalilauge in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3630) über; bei längerem Kochen mit Kalilauge erhält man 2,6-Dioxo-4,4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3,5). — $2C_{12}H_{15}O_6N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb.



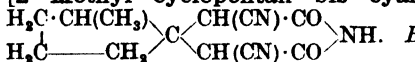
2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dinitril, 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-3.5-dicyan-piperidin, [Cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid $C_{12}H_{13}O_2N_3 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} CH(CN) \cdot CO \\ CH(CN) \cdot CO \end{smallmatrix} NH$. B. Aus Cyclohexanon und Cyanessigester in alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, C. 1911 II, 362). Neben überwiegenden Mengen der vorangehenden Verbindung aus Cyclohexanon und Cyanacetamid in Gegenwart von Piperidin in verd. Alkohol (THORPE, THORPE, Soc. 99, 443; THORPE, WOOD, Soc. 103, 1592). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 211—212° (Gu.), 207° (THOR., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser mit saurer Reaktion; sehr leicht löslich in Alkalien (Gu.). — Geht bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure in [Cyclohexan-dimalonsäure-(1.1)]-diimid (Syst. No. 3630) über (THOR., W.). Liefert beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) (THOR., W.).

3.5-Dibrom-2.6-dioxo-4.4-pentamethylen-3.5-dicyan-piperidin $C_{12}H_{11}O_2N_3Br_2 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} CBr(CN) \cdot CO \\ CBr(CN) \cdot CO \end{smallmatrix} NH$. B. Aus 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-3.5-dicyan-piperidin und Bromwasser (GUARESCHI, C. 1911 II, 362). — F: 164—165° (Zers.). — Geht beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol oder wäßr. Ameisensäure in [3.3-Pentamethylen-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)]-imid (S. 602) über.

2. 2.6-Dioxo-4.4-[α-methyl-tetramethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), [2-Methyl-cyclopentan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-monoimid $C_{12}H_{15}O_2N =$



Dinitril, **2.6-Dioxo-4.4-[α-methyl-tetramethylen]-3.5-dicyan-piperidin**, [2-Methyl-cyclopentan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid $C_{12}H_{13}O_2N_3 =$



B. In geringer Menge aus 1-Methyl-cyclopentanon-(2), Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (KON, THORPE, Soc. 115, 697). — Tafeln (aus Alkohol). F: 237°. — Gibt bei der Verseifung mit 60%iger Schwefelsäure 2-Methyl-cyclopentan-diessigsäure-(1.1).

5. Oxo-carbonsäuren $C_{13}H_{17}O_6N$.

1. 2.6-Dioxo-4.4-[α-methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), [2-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-monoimid $C_{13}H_{17}O_6N = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(CH_3) \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} CH(CO_2H) \cdot CO \\ CH(CO_2H) \cdot CO \end{smallmatrix} NH$.

Diamid $C_{13}H_{15}O_4N_3 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(CH_3) \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO \\ CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO \end{smallmatrix} NH$. B. Aus dem Dinitril (s. u.) durch Einw. von kalter konz. Schwefelsäure (KON, THORPE, Soc. 115, 694). — Blättchen (aus Alkohol). F: 275° (Zers.).

Dinitril, **2.6-Dioxo-4.4-[α-methyl-pentamethylen]-3.5-dicyan-piperidin**, [2-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid $C_{13}H_{15}O_2N_3 =$

$H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(CH_3) \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} CH(CN) \cdot CO \\ CH(CN) \cdot CO \end{smallmatrix} NH$. B. Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2), Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (K., TH., Soc. 115, 694). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 245° (Zers.). — Gibt bei Einw. von kalter konz. Schwefelsäure das Diamid (s. o.). Liefert beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure 2-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1).

2. 2.6-Dioxo-4.4-[β-methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), [3-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-monoimid $C_{13}H_{17}O_6N = H_2C \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} CH(CO_2H) \cdot CO \\ CH(CO_2H) \cdot CO \end{smallmatrix} NH$.

Dinitril, **2.6-Dioxo-4.4-[β-methyl-pentamethylen]-3.5-dicyan-piperidin**, [3-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid $C_{13}H_{15}O_2N_3 =$

$H_2C \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} CH(CN) \cdot CO \\ CH(CN) \cdot CO \end{smallmatrix} NH$. B. Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3), Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, C. 1911 II, 362). Bei der Umsetzung von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Cyanoacetamid bei Gegenwart von etwas Piperidin in verd. Alkohol (THORPE, WOOD, Soc. 103, 1597). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240° (TH., W.), 244—245° (MAQUENNEscher Block) (Gu.). — Gibt beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure [3-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1.1)]-diimid (Syst. No. 3630), beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure 3-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) (TH., W.).

3. 2,6-Dioxo-4,4-[γ -methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbon-säure-(3,5), [4-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1,1)]-monoimid $C_{13}H_{17}O_6N = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} CH(CO_2H) \cdot CO \\ CH(CO_2H) \cdot CO \end{smallmatrix} NH$.

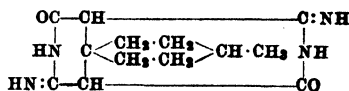
2,6-Dioxo-4,4-[γ -methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbon-säure-(3,5)-amid-nitril, 2,6-Dioxo-4,4-[γ -methyl-pentamethylen]-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_{13}H_{17}O_5N_3 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} CH(CN) \cdot CO \\ CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO \end{smallmatrix} NH$. B. Aus der nachfolgenden Verbindung bei kurzem Aufkochen mit verd. Salzsäure (THORPE, WOOD, Soc. 103, 1593). — Prismen (aus Alkohol). F: 225°. Sublimierbar. Löslich in verd. Soda-Lösung. — Geht bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure in [4-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1,1)]-diimid (Syst. No. 3630) über. Liefert beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure 4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1,1) und deren Imid.

2-Oxo-6-imino-4,4-[γ -methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbon-säure-(3,5)-amid-(5)-nitril-(3), 2-Oxo-6-imino-4,4-[γ -methyl-pentamethylen]-3-cyan-piperidin-carbonsäure-(5)-amid $C_{13}H_{15}O_5N_4 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} CH(CN) \cdot CO \\ CH(CO \cdot NH_2) \cdot C(=NH) \end{smallmatrix} NH$.

B. Aus Cyanacetamid und 1-Methyl-cyclohexanon-(4) in Gegenwart von Piperidin in verd. Alkohol, neben geringeren Mengen der nachfolgenden Verbindung (THORPE, WOOD, Soc. 103, 1592). — Krystallpulver. F: 284°; zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes. Löslich in verd. Salzsäure; die Lösung in verd. Natronlauge ist gelb. — Gibt bei kurzem Kochen mit verd. Salzsäure die vorangehende Verbindung. Geht bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure in [4-Methyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1,1)]-diimid (Syst. No. 3630) über. Liefert beim Kochen mit starker Schwefelsäure 4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1,1) und deren Imid. — $2C_{13}H_{15}O_5N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver.

2,6-Dioxo-4,4-[γ -methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbon-säure-(3,5)-dinitril, 2,6-Dioxo-4,4-[γ -methyl-pentamethylen]-3,5-dicyan-piperidin, [4-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1,1)]-imid $C_{13}H_{15}O_5N_5 =$

$CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} CH(CN) \cdot CO \\ CH(CN) \cdot CO \end{smallmatrix} NH$. B. Neben überwiegenden Mengen der vorangehenden Verbindung aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Cyanacetamid bei Gegenwart von Piperidin in verd. Alkohol (THORPE, WOOD, Soc. 103, 1593). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. — Geht bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3630) über. Liefert beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure 4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1,1) und deren Imid. — $NaC_{13}H_{14}O_5N_5 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser).



6. 2,6-Dioxo-4,4-[α,γ -dimethyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbon-säure-(3,5), [2,4-Dimethyl-cyclohexan-dimalonsäure-(1,1)]-monoimid $C_{14}H_{19}O_6N = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} CH(CO_2H) \cdot CO \\ CH(CO_2H) \cdot CO \end{smallmatrix} NH$.

Dinitril, [2,4-Dimethyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1,1)]-imid $C_{14}H_{17}O_5N_5 = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} CH(CN) \cdot CO \\ CH(CN) \cdot CO \end{smallmatrix} NH$. B. Aus 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-(4), Cyanessigestern und alkoh. Ammoniak (KON, THORPE, Soc. 115, 695). — Tafeln (aus Alkohol). F: 236°. — Gibt beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure 2,4-Dimethyl-cyclohexan-diessigsäure-(1,1).

c) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_6N$.

1. [3,3-Pentamethylen-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1,1,2,2)]-1,2-imid $C_{13}H_{13}O_6N = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} C(CO_2H) \cdot CO \\ C(CO_2H) \cdot CO \end{smallmatrix} NH$.

Dinitril, [3,3-Pentamethylen-1,2-dicyan-cyclopropan-dicarbon-säure-(1,2)]-imid $C_{13}H_{11}O_5N_5 = H_2C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} C(CN) \cdot CO \\ C(CN) \cdot CO \end{smallmatrix} NH$. B. Durch Erwärmen von 3,5-Dibrom-2,6-dioxo-4,4-pentamethylen-3,5-dicyan-piperidin mit verd. Alkohol oder mit wäsr. Ameisensäure (GUARESCHI, C. 1911 II, 362). — Nadeln (aus Alkohol). F: 238—240°. Löslich in Alkalien.

2. [3.3-(β -Methyl-pentamethylen)-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid $C_{15}H_{15}O_6N = H_2C \begin{array}{c} \text{CH(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \text{---CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{C(CO}_2\text{H)} \cdot \text{CO} \\ \text{C(CO}_2\text{H)} \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}.$

Dinitril, [3.3-(β -Methyl-pentamethylen)-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbon-säure-(1.2)]-imid $C_{15}H_{15}O_2N_2 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \text{---CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{C(CN)} \cdot \text{CO} \\ \text{C(CN)} \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}.$ B. Durch Bromieren von 2.6-Dioxo-4.4-[β -methyl-pentamethylen]-3.5-dicyan-piperidin in wäbr. Lösung und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit verd. Alkohol oder wäbr. Ameisensäure (GUARESCHI, C. 1911 II, 362). — F: 241—242° (MAQUENNEScher Block).

3. 2.6-Dioxo-4.4-[α -methyl- β' -isopropenyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbon-säure-(3.5), [2-Methyl-5-isopropenyl-cyclohexan-dimalon-säure-(1.1)]-monoimid $C_{16}H_{21}O_6N = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---CH(CH}_3\text{)} \\ \text{CH[C(CH}_3\text{)}_2\text{]} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH(CO}_2\text{H)} \cdot \text{CO} \\ \text{CH(CO}_2\text{H)} \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}.$

Dinitril, 2.6-Dioxo-4.4-[α -methyl- β' -isopropenyl-pentamethylen]-3.5-dicyan-piperidin, [2-Methyl-5-isopropenyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)]-imid $C_{16}H_{21}O_2N_2 = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---CH(CH}_3\text{)} \\ \text{CH[C(CH}_3\text{)}_2\text{]} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH(CN)} \cdot \text{CO} \\ \text{CH(CN)} \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}.$ B. Aus linksdrehendem Dihydrocarvon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (KON, THORPE, Soc. 115, 696). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198—199°.

d) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_6N$.

1. 3.4-Dioxo-2-benzyl-pyrrolidin-dicarbon-säure-(2.5) $C_{13}H_{11}O_6N = \begin{array}{c} \text{OC---CO} \\ | \quad | \\ \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C(CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{)} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$

1-Phenyl-3.4-dioxo-2-[4-nitro-benzyl]-pyrrolidin-dicarbon-säure-(2.5)-diäthyl-ester $C_{23}H_{21}O_6N_2 = \begin{array}{c} \text{OC---CO} \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{HC} \cdot \text{N(C}_6\text{H}_4\text{)} \cdot \text{C(CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2\text{)} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ B. Aus 1-Phenyl-3.4-dioxo-pyrrolidin-dicarbon-säure-(2.5)-diäthylester beim Behandeln mit 2 Mol Natrium-äthylat in Alkohol und nachfolgenden Erwärmen mit 4-Nitro-benzylchlorid, neben einer Verbindung $C_{30}H_{27}O_{10}N_2$ (S. 568) (JOHNSON, BENGIS, Am. Soc. 33, 754). — Orangefarbenes Pulver (aus Alkohol). F: 180—182° (schwache Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol sowie in verd. Alkaliläugen.

2. 2.6-Dioxo-4-methyl-4-benzyl-piperidin-dicarbon-säure-(3.5) $C_{18}H_{19}O_6N = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH(CO}_2\text{H)} \cdot \text{CO} \\ \text{CH(CO}_2\text{H)} \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}.$

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-methyl-4-benzyl-3.5-dicyan-piperidin, β -Methyl- β -benzyl- α,α' -dicyan-glutarsäure-imid $C_{18}H_{19}O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH(CN)} \cdot \text{CO} \\ \text{CH(CN)} \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}.$ B. Aus Methylbenzylketon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, G. 48 II, 88; KON, THORPE, Soc. 115, 692, 703, 704; vgl. a. Gu., G. 48 II, 97). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 255—257° (Gu.), 246—247°; zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunkts (K., Th.). Sublimierbar (Gu.). Sehr schwer löslich in Wasser und Äther (Gu.). Die wäbr. Lösung reagiert sauer (Gu.). — Zersetzt sich in neutraler wäßriger Lösung in Toluol und β -Methyl- α,γ -dicyan-glutarsäure-imid (S. 569) (Gu.). Beim Bromieren in wäßriger oder essigsaurer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol und etwas Ameisensäure erhält man [3-Methyl-3-benzyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbon-säure-(1.2)]-imid (S. 604) (Gu.). — $\text{NH}_4\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2$. Krystallinisch. Löslich in Wasser (Gu.).

3. 2.6-Dioxo-4-äthyl-4-benzyl-piperidin-dicarbon-säure-(3.5) $C_{18}H_{17}O_6N = \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH(CO}_2\text{H)} \cdot \text{CO} \\ \text{CH(CO}_2\text{H)} \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}.$

Dinitril, 2.6-Dioxo-4-äthyl-4-benzyl-3.5-dicyan-piperidin, β -Äthyl- β -benzyl- α,α' -dicyan-glutarsäure-imid $C_{18}H_{15}O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH(CN)} \cdot \text{CO} \\ \text{CH(CN)} \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}.$ B. Aus Äthylbenzylketon, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, G. 48 II, 93; KON,

THORPE, *Soc.* 115, 703, 704). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222—226° (Gu.), 214—216° (K., Th.). — Liefert beim Bromieren in essigsaurer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit wäßrig-alkoholischer Ameisensäure [3-Äthyl-3-benzyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbon-säure-(1.2)]-imid (s. u.) (Gu.).

4. Oxo-carbonsäuren $C_{17}H_{19}O_6N$.

1. **2.6-Dioxo-4-methyl-4-[β-phenyl-isopropyl]-piperidin-dicarbon-säure-(3.5)** $C_{17}H_{19}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) > C \begin{matrix} CH_3 \\ CH(CO_2H) \cdot CO \end{matrix} > NH$.

Dinitril, **2.6-Dioxo-4-methyl-4-[β-phenyl-isopropyl]-3.5-dicyan-piperidin, β-Methyl-β-[α-benzyl-äthyl]-α,α'-dicyan-glutarsäure-imid** $C_{17}H_{19}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) > C \begin{matrix} CH(CN) \cdot CO \\ CH(CN) \cdot CO \end{matrix} > NH$. B. In sehr geringer Menge aus α-Methyl-α-benzyl-aceton, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (Kon, Thorpe, *Soc.* 115, 702). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 223—224°.

2. **2.6-Dioxo-4-äthyl-4-β-phenäthyl-piperidin-dicarbon-säure-(3.5)** $C_{17}H_{19}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 > C \begin{matrix} CH(CO_2H) \cdot CO \\ CH(CO_2H) \cdot CO \end{matrix} > NH$.

Dinitril, **2.6-Dioxo-4-äthyl-4-β-phenäthyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Äthyl-β-[β-phenäthyl]-α,α'-dicyan-glutarsäure-imid** $C_{17}H_{19}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 > C \begin{matrix} CH(CN) \cdot CO \\ CH(CN) \cdot CO \end{matrix} > NH$. B. In geringer Menge aus Äthyl-β-phenäthyl-keton, Cyanessigester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *G.* 48 II, 95). — Krystalle. F: 181—183°.

3. **2.6-Dioxo-4-propyl-4-benzyl-piperidin-dicarbon-säure-(3.5)** $C_{17}H_{19}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 > C \begin{matrix} CH(CO_2H) \cdot CO \\ CH(CO_2H) \cdot CO \end{matrix} > NH$.

Dinitril, **2.6-Dioxo-4-propyl-4-benzyl-3.5-dicyan-piperidin, β-Propyl-β-benzyl-α,α'-dicyan-glutarsäure-imid** $C_{17}H_{19}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 > C \begin{matrix} CH(CN) \cdot CO \\ CH(CN) \cdot CO \end{matrix} > NH$. B. In geringer Menge aus Propylbenzylketon, Cyanessigsäuremethylester oder -äthylester und alkoh. Ammoniak (GUARESCHI, *G.* 48 II, 96). — Krystalle (aus Wasser). F: 225°.

e) Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_6N$.

1. **[3-Methyl-3-benzyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid**



Dinitril, **[3-Methyl-3-benzyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbon-säure-(1.2)]-imid** $C_{15}H_{11}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 > C \begin{matrix} CH_3 \\ C(CN) \cdot CO \\ C(CN) \cdot CO \end{matrix} > NH$. B. Aus β-Methyl-β-benzyl-α,α'-dicyan-glutarsäure-imid (S. 603) durch Bromieren in essigsaurer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol und etwas Ameisensäure (GUARESCHI, *G.* 48 II, 90). — Krystalle (aus Alkohol). F: 266—268°.

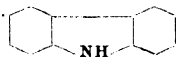
2. **[3-Äthyl-3-benzyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)]-1.2-imid**



Dinitril, **[3-Äthyl-3-benzyl-1.2-dicyan-cyclopropan-dicarbon-säure-(1.2)]-imid** $C_{16}H_{13}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 > C \begin{matrix} C_2H_5 \\ C(CN) \cdot CO \\ C(CN) \cdot CO \end{matrix} > NH$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (GUARESCHI, *G.* 48 II, 94). — Krystalle. F: 226—228°.

f) Oxo-carbonsäuren $C_n H_{2n-39} O_6 N$.

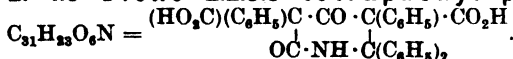
1. **3.6-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol** $C_{22}H_{15}O_6N$, s. nebenstehende Formel (S. 367). $B.$ Aus Carbazol und Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 60° (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* 44, 1250; vgl. EHRENREICH, *M.* 32, 1103). — Fast farblos, amorph. F : $300-301^\circ$ (SCH., N.). Ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol, schwer löslich bis unlöslich in anderen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe (SCH., N.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2.3;6.7-Diphthalyl-carbazol (SCH., N.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter, beim Verdünnen über Braunrot in Gelb übergehender Farbe (SCH., N.).



9-Methyl-3.6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol $C_{23}H_{19}O_6N = CH_3 \cdot NC_{12}H_8(CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. $B.$ Neben 9-Methyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol aus N-Methyl-carbazol, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in siedendem Benzol (EHRENREICH, *M.* 32, 1105, 1106, 1111). — Nadeln (aus Eisessig). F : 330° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Eisessig, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 105° 9-Methyl-2.3;6.7-diphthalyl-carbazol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter, bei Zusatz von konz. Salpetersäure in Gelb übergehender Farbe. — $Ag_2C_{23}H_{17}O_6N$.

Dimethylester $C_{21}H_{19}O_6N = CH_3 \cdot NC_{12}H_8(CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. $B.$ Aus dem Silbersalz der vorangehenden Verbindung und Methyljodid auf dem Wasserbad (EHRENREICH, *M.* 32, 1112). — Prismen (aus Alkohol). F : 196° .

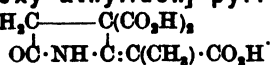
9-Äthyl-3.6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol $C_{30}H_{21}O_6N = C_2H_5 \cdot NC_{12}H_8(CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. $B.$ Neben 9-Äthyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol aus N-Äthyl-carbazol, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol (CASSELLA & Co., D. R. P. 261 495; C. 1913 II, 396; *Frdl.* 11, 621) oder in Schwefelkohlenstoff (COPISAROW, WEIZMANN, *Soc.* 107, 884). — Krystalle (aus Alkohol). F : $266-268^\circ$ (Co., W.). Unlöslich in Benzol (Co., W.). Leicht löslich in Alkalien (CA. & Co.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 9-Äthyl-2.3;6.7-diphthalyl-carbazol (CA. & Co.; Co., W.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett (CA. & Co.). — $Ag_2C_{30}H_{19}O_6N$. Amorph (Co., W.).

2. **4.6-Dioxo-2.2.3.5-tetraphenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)**

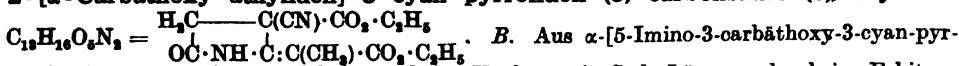
4.6-Dioxo-1.2.2.3.5-pentaphenyl-piperidin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester $C_{39}H_{31}O_6N = \begin{array}{c} (CH_3 \cdot O_2C)(C_6H_5)C \cdot CO \cdot C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \end{array}$. $B.$ Aus Phenylketencarbonsäuremethylester und Benzophenonanil (STAUDINGER, *B.* 50, 1041). — Krystalle. F : 213° bis 214° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in heißem Methanol.

5. Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

α -[5-Oxo-3.3-dicarboxy-pyrrolidyliden-(2)]-propionsäure, 2-[α -Carboxy-äthyliden]-pyrrolidon-(5)-dicarbonsäure-(3.3) $C_8H_7O_7N =$



α -[5-Oxo-3-carbäthoxy-3-cyan-pyrrolidyliden-(2)]-propionsäureäthylester, 2-[α -Carbäthoxy-äthyliden]-3-cyan-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester



$B.$ Aus α -[5-Imino-3-carbäthoxy-3-cyan-pyrrolidyliden-(2)]-propionsäureäthylester beim Kochen mit Soda-Lösung oder beim Erhitzen mit verd. Salzsäure (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* 97, 1314). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F : 128° . Löslich in verd. Soda-Lösung. — Gibt bei nacheinanderfolgendem Kochen mit Kalilauge und Salzsäure β -Propionyl-propionsäure. — $KC_8H_{15}O_6N_2$. Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Methanol. — $AgC_{13}H_{13}O_6N_2$. Amorph. Löslich in Benzol.

α -[5-Imino-3-carbäthoxy-3-cyan-pyrrolidyliden-(2)]-propionsäureäthylester
 $C_{12}H_{17}O_4N_3 = \begin{array}{c} H_2C - C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \\ HN : \dot{C} \quad NH : \dot{C} : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$. B. Bei der Umsetzung von β -Imino- α -methyl- α' -cyan-glucarsäurediäthylester mit Natriumäthylat-Lösung und Jodacetonitril auf dem Wasserbad (C., Th., Soc. 97, 1313). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 216°. Ist in kalter verdünnter Kalilauge und in kalter konzentrierter Salzsäure unverändert löslich. — Liefert beim Kochen mit Soda-Lösung oder beim Erhitzen mit verd. Salzsäure α -[5-Oxo-3-carbäthoxy-3-cyan-pyrrolidyliden-(2)]-propionsäureäthylester.

α -[1-Methyl-5-oxo-3-carbäthoxy-3-cyan-pyrrolidyliden-(3)]-propionsäure-äthylester, 1-Methyl-2-[α -carbäthoxy-äthyliden]-3-cyan-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{19}O_5N_3 = \begin{array}{c} H_2C - C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \\ OC : N(CH_3) : \dot{C} : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$. B. Aus dem Silbersalz des α -[5-Oxo-3-carbäthoxy-3-cyan-pyrrolidyliden-(2)]-propionsäureäthylesters und Methyljodid in Benzol (C., Th., Soc. 97, 1315). — Tafeln (aus verd. Methanol). F: 75°. — Liefert bei aufeinanderfolgendem Kochen mit Kalilauge und mit Salzsäure β -Propionyl-propionsäure und Methylamin.

G. Oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-3}O_4N$.

4-Oxy-2-oxo-piperidin-carbonsäure-(3), 4-Oxy-piperidon-(2)-carbonsäure-(3) $C_6H_7O_4N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ H_2C - NH - CO \end{array}$.

1-Methyl-4-methoxy-piperidon-(2)-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-4-methoxy-3-cyan-piperidon-(2), Tetrahydroricinin $C_8H_{11}O_4N_3 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CN \\ | \quad | \\ H_2C - N(CH_3) - CO \end{array}$. B. Das Hydrochlorid entsteht beim Hydrieren von Ricinin in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Platinschwarz (WINTERSTEIN, KELLER, WEINHAGEN, Ar. 255, 526). — Giftwirkung auf Mäuse: W., K., W., Ar. 255, 518. — Fällungsreaktionen: W., K., W. — $C_8H_{11}O_4N_3 + HCl$. Nadeln. F: 212—215°. Unlöslich in Äther. — $C_8H_{11}O_4N_3 + HCl + AuCl_3$. F: 160° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_8H_{11}O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 222—225°.

b) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-5}O_4N$.

4-Oxy-2-oxo-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3) $C_6H_7O_4N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(OH) : C \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ H_2C - NH - CO \end{array}$.

1-Methyl-4-oxy-2-oxo-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-4-oxy-2-oxo-3-cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin (Dihydroricininsäure) $C_7H_7O_4N_3 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(OH) = C \cdot CN \\ | \quad | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Methyl-2.4-dioxo-piperidin-carbonsäure-(3)-nitril, S. 584.

1-Methyl-4-methoxy-2-oxo-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-4-methoxy-2-oxo-3-cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, Dihydroricinin $C_8H_{11}O_4N_3 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(O \cdot CH_3) : C \cdot CN \\ | \quad | \\ H_2C - N(CH_3) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Kochen des Silbersalzes der Dihydroricininsäure (S. 584) mit Methyljodid in Chloroform (BÖTTCHER, B. 51, 682). — Nadeln (aus Chloroform), Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 160°. In der Wärme leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton. — Wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zu Dihydroricininsäure verseift.

c) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_4N$.1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_6H_5O_4N$.

1. 5 - Oxy - 4 - oxo - 1.4 - dihydro - pyridin - carbonsäure - (2). 5 - Oxy-pyridon - (4) - carbonsäure - (2) (Komenaminsäure) $C_6H_5O_4N =$
 $HO \cdot C \cdot CO \cdot CH$

$HC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit 4.5-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(2), S. 562.

1 - Oxy - 5 - äthoxy - pyridon - (4) - carbonsäure - (2) $C_8H_9O_5N =$
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot CO \cdot CH$

$HC \cdot N(OH) \cdot \overset{||}{C} \cdot CO_2H$ B. Beim Erhitzen von Äthylätherkomensäure (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 531) mit Hydroxylamin in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (PERATONER, G. 41 II, 666). — Krystalle (aus Aceton). F: 174—175° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen auf 190° 1-Oxy-3-äthoxy-pyridon-(4) (P., G. 41 II, 673). Einw. von Zinn und Salzsäure bei gelinder Wärme führt zu 5-Äthoxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) (S. 562) (P., G. 41 II, 670). — Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung.

Äthylester $C_{10}H_{13}O_5N =$
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot CO \cdot CH$

$HC \cdot N(OH) \cdot \overset{||}{C} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ B. Beim Kochen von Äthylätherkomensäureäthylester (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 532) mit Hydroxylamin in verd. Alkohol (PERATONER, G. 41 II, 668). Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von 1-Oxy-5-äthoxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) mit Chlorwasserstoff (P., G. 41 II, 667). — Nadeln (aus Wasser). F: 156°. — Wird sehr leicht zur vorangehenden Verbindung verseift (P., G. 41 II, 669). — Gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung.

1 - Acetoxy - 5 - äthoxy - pyridon - (4) - carbonsäure - (2) - äthylester $C_{12}H_{15}O_6N =$
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot CO \cdot CH$

$HC \cdot N(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot \overset{||}{C} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ B. Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (PERATONER, G. 41 II, 668). — Nadeln (aus Petroläther). F: 81—82°.

2. 4 - Oxy - 2 - oxo - 1.2 - dihydro - pyridin - carbonsäure - (3) $C_6H_5O_4N =$
 $HC \cdot C(OH) \cdot C \cdot CO_2H$

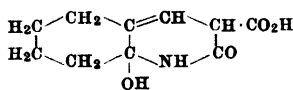
$HC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot O$

1-Methyl-4-oxy-pyridon-(2)-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-4-oxy-3-cyan-pyridon-(2) (Ricininsäure) $C_7H_9O_4N_2 =$
 $HC \cdot C(OH) = C \cdot CN$ ist desmotrop mit 1-Methyl-
 $HC \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{C} \cdot O$
 2.4-dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, S. 587.

1-Methyl-4-methoxy-pyridon-(2)-carbonsäure-(3)-nitril, 1-Methyl-4-methoxy-3-cyan-pyridon-(2), Ricinin $C_8H_9O_5N_2 =$
 $HC \cdot C(O \cdot CH_3) = C \cdot CN$ (S. 371). V. Ricinin-
 $HC \cdot N(CH_3) \cdot \overset{||}{C} \cdot O$

Gehalt der reifen Samen, der Blätter junger Pflanzen und der etiolierten Pflänzchen von *Ricinus communis* L.: WINTERSTEIN, KELLER, WEINHAGEN, Ar. 255, 517, 538. — B. Aus dem Silbersalz der Ricininsäure (S. 587) durch Umsetzen mit Methyljodid in Chloroform (BÖTTCHER, B. 51, 680). — Darstellung aus Ricinussamen: B., B. 51, 678; aus deren Preßrückständen: W., K., W., Ar. 255, 516. — Sublimiert unter 20 mm Druck bei 170—180° (W., K., W.). Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform, Pyridin und Methylacetat: W., K., W. 10 g gesättigte Pyridin-Lösung enthalten bei 24° 0,205 g, bei ca. 115° 3,4 g Ricinin; Löslichkeit in Alkohol, Chloroform, Benzol, Methylacetat und in Wasser: W., K., W. Ricinin reagiert in wäßr. Lösung neutral (W., K., W.). — Bei der Zinkstaub-Destillation entsteht Pyridin (W., K., W., Ar. 255, 523); BÖTTCHER (B. 51, 685) erhielt beim Erhitzen mit Zinkstaub auf Dunkelrotglut α,γ -Dipyridyl und ein Öl, das die Fichtenspan-Reaktion zeigte. Bei der Oxydation mit Bariumpermanganat in wäßr. Lösung entstehen Ammoniak, Blausäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und andere Produkte (W., K., W., Ar. 255, 524). Ricinin bleibt beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure auf 140—150° oder mit Wasserstoffperoxyd auf 60—70° fast unverändert (W., K., W.). Liefert beim Hydrieren in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Platinschwarz Tetrahydricinin (S. 606) (W., K., W., Ar. 255, 526). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 140° 1-Methyl-2.4-dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin (S. 337) (W., K., W., Ar. 255, 529; vgl. SPÄTH, TSCHERNITZ, M. 42 [1921], 254). Beim Kochen mit 57%iger Schwefelsäure entsteht 1-Methyl-4-methoxy-pyridon-(2) (S. 454) (W., K., W.; vgl. SP., TSCH., M. 42, 256). — Giftwirkung auf Mäuse: W., K., W., Ar. 255, 518.

2. 9-Oxy-2-oxo-1.2.3.5.6.7.8.9-oktahydro-
 chinolin-carbonsäure-(3), 9-Oxy-3.5.6.7.8.9-
 hexahydro-chinolon-(2)-carbonsäure-(3)



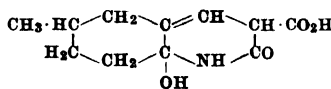
$C_{10}H_{10}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

Nitril, 9-Oxy-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) $C_{10}H_{10}O_4N_2 = HNC_6H_8O(OH) \cdot CN$. Vgl. β -[2-Oxo-cyclohexylden]- α -cyan-propionsäureamid, Ergw. Bd. X, S. 413.

9-Methoxy-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) $C_{11}H_{14}O_4N_2 = HNC_6H_8O(O \cdot CH_3) \cdot CN$. B. Beim Erwärmen von β -[2-Oxo-cyclohexylden]- α -cyan-propionsäureamid mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (SEN-GUPTA, Soc. 107, 1356). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 247°. Unlöslich in Alkalien. — Wird durch Schwefelsäure in eine Säure vom Schmelzpunkt 200—202° übergeführt.

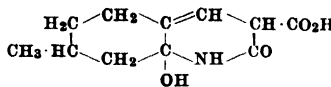
3. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{11}H_{15}O_4N$.

1. 9-Oxy-2-oxo-6-methyl-1.2.3.5.6.7.8.9-oktahydro-chinolin-carbonsäure-(3), 9-Oxy-6-methyl-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2)-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



Nitril, 9-Oxy-6-methyl-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) $C_{11}H_{15}O_4N_2 = HNC_6H_8O(CH_3)(OH) \cdot CN$. Vgl. β -[6-Oxo-3-methyl-cyclohexylden]- α -cyan-propionsäureamid, Ergw. Bd. X, S. 414.

2. 9-Oxy-2-oxo-7-methyl-1.2.3.5.6.7.8.9-oktahydro-chinolin-carbonsäure-(3), 9-Oxy-7-methyl-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2)-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

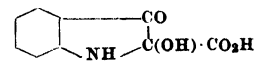


Nitril, 9-Oxy-7-methyl-3-cyan-3.5.6.7.8.9-hexahydro-chinolon-(2) $C_{11}H_{15}O_4N_2 = HNC_6H_8O(CH_3)(OH) \cdot CN$. Vgl. β -[2-Oxo-4-methyl-cyclohexylden]- α -cyan-propionsäureamid, Ergw. Bd. X, S. 414.

d) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_4N$.

1. Oxy-oxo-carbonsäuren $C_9H_7O_4N$.

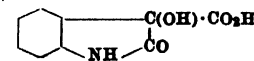
1. 2-Oxy-3-oxo-indolin-carbonsäure-(2), Indoxanthinsäure $C_9H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel.



Äthylester $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (S. 372). Liefert bei Einw. von kalter Soda-Lösung Dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester (KALB, B. 44, 1463).

1-Oxy-2-methoxy-3-oxo-indolin-carbonsäure-(2)-methylester $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ N(OH) \end{smallmatrix} C(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. HELLER, BOESSNECK, B. 55 [1922], 475, 477; RUGGLI, BOLLIGER, LEONHARDT, Helv. 6 [1923], 598, 604. — B. Beim Behandeln von Isatogensäure-methylester mit methylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur oder rascher in der Siedehitze (RUGGLI, B. 52, 7; R., BOLLIGER, Helv. 4 [1921], 633). — Gelbe Nadeln (aus wäBr. Aceton). Beginnt bei 150° sich zu zersetzen; schmilzt unscharf bei ca. 165° (R.; vgl. a. H., BOE.; R., BOL., L.).

2. 3-Oxy-2-oxo-indolin-carbonsäure-(3), Dioxindol-carbonsäure-(3) $C_9H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel.



Äthylester $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} CO$. B. Beim Behandeln von Indoxanthinsäureäthylester mit kalter Soda-Lösung (KALB, B. 44, 1463). Beim Kochen von „Hydrocyanisatin“ (Hptw. S. 373) mit 20%iger alkoh. Salzsäure (K.). — Blättchen (aus Wasser oder Äther). F: ca. 152°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Äther, schwer in Benzol. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Wird durch Alkalien in der Wärme, allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur, in Dioxindol und Kohlendioxyd gespalten.

2-Carboxy-anilid, „Disatinsäure“ $C_{16}H_{12}O_5N_2 =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(OH)(CO-NH-C}_6H_4\text{-CO}_2H) \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$. Zur Konstitution vgl. KALB, B. 44, 1457. — Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Aceton bestimmt (MARCHELEWSKI, RADCLIFFE, J. pr. [2] 58, 107). — B. Bei der Einw. von verd. Natronlauge auf „Dehydroindigodiacetat“

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} C_6H_4$ (Syst. No. 3637) bei gewöhnlicher Temperatur (M., R., C. 1898 II, 203; J. pr. [2] 58, 106; vgl. O'NEILL, Chem. N. 65, 124). — Krystalle mit 1 H₂O (aus Wasser). Erweicht bei ca. 140° unter Wasserabspaltung; F: 226—227° (M., R.). Leicht löslich in siedendem Wasser, Aceton und Alkohol, schwer in Äther und kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff (M., R.). Verhält sich bei der Titration wie eine einbasische Säure (M., R.). — Geht bei längerem Erhitzen auf 115° oder beim Kochen mit Wasser in eine amorphe Verbindung $C_{16}H_{10}O_5N_2$ über (M., R.). Gibt mit Brom ein Dibromderivat $C_{16}H_{10}O_5N_2Br_2 + H_2O$ (M., R.). Wird beim Erhitzen mit 10%iger Kalilauge auf 85° in Anthranilsäure, Dioxindol und Kohlendioxyd gespalten (KALB, B. 44, 1459). — $AgC_{16}H_{11}O_5N_2$ (M., R.).

1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{11}H_{11}O_4N =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(OH)(CO}_2\text{-CH}_3) \\ \text{N(CH}_3) \end{array} \text{CO}$. B. Aus Methylanilin und Mesoxalsäure-dimethylester in Eisessig bei 60° (GUYOT, MARTINET, C. r. 156, 1627; M., A. ch. [9] 11, 44). — Krystalle (aus Methanol). F: 217°. Sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Eisessig (M.). — Gibt beim Auflösen in Kalilauge unter Luftzutritt das Kaliumsalz der N-Methyl-isatinsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 690) (M.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach blauer Farbe (M.).

N-Methyl-O-acetyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{13}H_{13}O_5N =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(O-CO-CH}_3)(\text{CO}_2\text{-CH}_3) \\ \text{N(CH}_3) \end{array} \text{CO}$. B. Beim Kochen von 1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester mit Acetanhydrid (MARTINET, A. ch. [9] 11, 46). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 146°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigsäure, schwer löslich in siedendem Wasser. — Beim Auflösen in Kalilauge unter Luftzutritt entsteht das Kaliumsalz der N-Methyl-isatinsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 690).

1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{12}H_{13}O_4N =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(OH)(CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5) \\ \text{N(CH}_3) \end{array} \text{CO}$. B. Aus Methylanilin und Mesoxalsäurediäthylester in Eisessig bei 60° (GUYOT, MARTINET, C. r. 156, 1627; M., A. ch. [9] 11, 47). — Krystalle (aus Äther). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Benzol (M.). — Gibt mit 1 Mol Brom in Eisessig 1-Methyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester (M., A. ch. [9] 11, 49). Liefert beim Behandeln mit Kalilauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre N-Methyl-dioxindol (M., A. ch. [9] 11, 77; vgl. G., M.). Beim Auflösen in Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern entsteht N-Methyl-isatin (M., A. ch. [9] 11, 99; vgl. G., M.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schieferblauer Farbe (M.).

N-Methyl-O-acetyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{15}O_5N =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(O-CO-CH}_3)(\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5) \\ \text{N(CH}_3) \end{array} \text{CO}$. B. Beim Kochen von 1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Acetanhydrid (MARTINET, A. ch. [9] 11, 48). — Prismen (aus Äther). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, löslich in Äther, schwer löslich in Wasser. — Beim Auflösen in Kalilauge unter Luftzutritt entsteht das Kaliumsalz der N-Methyl-isatinsäure.

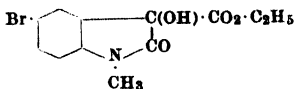
1-Äthyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{13}H_{15}O_4N =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(OH)(CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5) \\ \text{N(C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{CO}$. B. Aus Äthylanilin und Mesoxalsäure-diäthylester in Eisessig bei 60° (GUYOT, MARTINET, C. r. 156, 1627; M., A. ch. [9] 11, 51). — Krystalle (aus Äther). F: 141°. Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure und Benzol, schwer löslich in Äther (M.). — Gibt beim Bromieren in Eisessig 1-Äthyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester (M., A. ch. [9] 11, 54). Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge unter Luftauschluß N-Äthyl-dioxindol (M., A. ch. [9] 11, 80; vgl. G., M.). Beim Auflösen in Natronlauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern entsteht N-Äthyl-isatin (M., A. ch. [9] 11, 102; vgl. G., M.). — Gibt eine blaue Indophenin-Reaktion (M.).

N-Äthyl-O-acetyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{17}O_5N =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(O-CO-CH}_3)(\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5) \\ \text{N(C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{CO}$. B. Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (MARTINET, A. ch. [9] 11, 53). — Krystalle (aus Äther). F: 68°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

1-Methyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{11}O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-4-brom-anilin mit Mesoxalsäurediäthylester in Eisessig auf dem Wasserbad (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 50). Beim Bromieren von 1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester in Eisessig (M., *A. ch.* [9] 11, 49). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 160°. Leicht löslich in Essigester, Chloroform und Benzol, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Kalilauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre 1-Methyl-5-brom-dioxindol, bei Luftzutritt und nachfolgendem Ansäuern 1-Methyl-5-brom-isatin (M., *A. ch.* [9] 11, 78, 100).



N-Methyl-O-acetyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{14}O_5NBr$ = $C_6H_5Br \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 51). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Benzol und Essigester, in Alkohol und Eisessig in der Wärme, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser. — Geht in wäßr. oder alkoh. Kalilauge an der Luft in das Kaliumsalz der N-Methyl-5-brom-isatinsäure über.

1-Äthyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{14}O_4NBr$ = $C_6H_5Br \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}$. *B.* Aus N-Äthyl-4-brom-anilin und Mesoxalsäure-diäthylester in Eisessig (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 54). Beim Bromieren von 1-Äthyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester in Essigsäure, neben viel 1-Äthyl-5-brom-isatin (M.). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol, siedendem Wasser und Essigsäure. — Geht schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigsäure sowie beim Auflösen in Alkalien an der Luft und nachfolgenden Ansäuern in 1-Äthyl-5-brom-isatin über (M., *A. ch.* [9] 11, 54, 103). — Gibt eine violette Indophenin-Reaktion.

N-Äthyl-O-acetyl-5-brom-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{16}O_5NBr$ = $C_6H_5Br \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 55). — Krystalle (aus Benzol). F: 120°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Essigester. — Geht bei Einw. von verd. Kalilauge und Luft in das Kaliumsalz der N-Äthyl-5-brom-isatinsäure über. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung.

2. 3-Oxy-2-oxo-5-methyl-indolin-carbonsäure-(3), 5-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_8O_4N$, s. nebenstehende Formel.



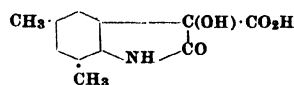
Methylester $C_{11}H_{11}O_4N$ = $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}$. *B.* Aus p-Toluidin und Mesoxalsäure-dimethylester in siedendem Eisessig (GUYOT, MARTINET, *C. r.* 156, 1627; M., *A. ch.* [9] 11, 29). — Prismen (aus Methanol). F: 251°. Löslich in Essigsäure und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol (M.). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Natronlauge im Wasserstoff-Strom auf 100° 5-Methyl-dioxindol (M., *A. ch.* [9] 11, 71; vgl. G., M.). Beim Auflösen in verd. Kalilauge und nachfolgenden Ansäuern entsteht 5-Methyl-isatin (M., *A. ch.* [9] 11, 91; vgl. G., M.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung (M.).

Äthylester $C_{15}H_{13}O_4N$ = $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}$. *B.* Aus p-Toluidin und Mesoxalsäurediäthylester in siedendem Eisessig (GUYOT, MARTINET, *C. r.* 156, 1627; MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 31). — Krystalle (aus Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Essigsäure und Alkohol in der Wärme, schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Wasser (M.). Löslich in verd. Ammoniak mit rotgelber Farbe (M.). — Verhält sich gegen Alkalien wie der Methylester (s. o.) (M., *A. ch.* [9] 11, 71, 91; vgl. G., M.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfänglich rosa und wird dann blau.

O.N-Diacetyl-5-methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{15}H_{15}O_6N$ = $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}$. *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 30). — Krystalle (aus Methanol). F: 132°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rosa. Gibt eine blaue Indophenin-Reaktion.

O.N.-Diacetyl-5-methyl-dioxindol-carbonsäure-(8)-äthylester $C_{16}H_{17}O_6N =$
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \diagdown \\ | \\ N(CO \cdot CH_3) \end{array} \diagdown CO$. B. Beim Kochen von 5-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 33). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

3. 3-Oxy-2-oxo-5.7-dimethyl-indolin-carbonsäure-(3), 5.7-Dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



Methylester $C_{13}H_{13}O_4N = (CH_3)_2C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup C(OH)(CO_2 \cdot CH_3) \diagdown \\ | \\ NH \end{array} \diagdown CO$. B. Aus asymm. m-Xylidin und Mesoxalsäuredimethylester in siedendem Eisessig (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 34). — Krystalle (aus Methanol oder Essigsäure). F: 260°. Ziemlich schwer löslich in Methanol und kalter Essigsäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rosa Farbe.

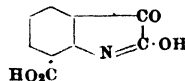
Äthylester $C_{15}H_{15}O_4N = (CH_3)_2C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \diagdown \\ | \\ NH \end{array} \diagdown CO$. B. Analog dem Methylester (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 36). — Krystalle (aus Alkohol und Essigsäure). F: 216°. Unlöslich in Äther und Benzol, 5mal löslicher in warmem Alkohol als in kaltem. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Kalilauge unter Ausschluß von Luft 5.7-Dimethyl-dioxindol, bei Luftzutritt und nachfolgendem Ansäuern 5.7-Dimethyl-isatin (M., *A. ch.* [9] 11, 72, 92). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

O.N.-Diacetyl-5.7-dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{16}H_{17}O_6N =$
 $(CH_3)_2C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \diagdown \\ | \\ N(CO \cdot CH_3) \end{array} \diagdown CO$. B. Beim Kochen von 5.7-Dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 35). — Leicht sublimierbare Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 227°. Leicht löslich in Methanol und Essigsäure.

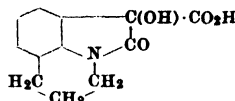
O.N.-Diacetyl-5.7-dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{17}H_{19}O_6N =$
 $(CH_3)_2C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \diagdown \\ | \\ N(CO \cdot CH_3) \end{array} \diagdown CO$. B. Beim Kochen von 5.7-Dimethyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 38). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203–204°. Löslich in Äther und Essigsäure. Löslich in 20 Tln. siedendem Alkohol und in 5 Tln. kaltem Alkohol.

e) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-13}O_4N$.

1. 2-Oxy-3-oxo-indolenin-carbonsäure-(7) (Isatin-carbonsäure-(7)) $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.3-Dioxo-indolin-carbonsäure-(7), S. 591.



2. 3-Oxy-2-oxo-1.7-trimethylen-indolin-carbonsäure-(3), 1.7-Trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



Methylester $C_{13}H_{13}O_4N = \begin{array}{c} H_3C - C_6H_3 - C(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ | \\ H_3C \cdot CH_2 \cdot N - CO \end{array}$. B. Aus Tetrahydrochinolin und Mesoxalsäuredimethylester in Eisessig bei 60° (GUYOT, MARTINET, *C. r.* 156, 1627; M., *A. ch.* [9] 11, 60). — Nadeln (aus Methanol). F: 188°. Löslich in Alkohol und Essigsäure in der Wärme, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther (M.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaßrote, in Braun übergehende Färbung (M.).

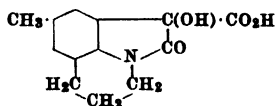
Äthylester $C_{14}H_{15}O_4N = \begin{array}{c} H_3C - C_6H_3 \cdot C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ H_3C \cdot CH_2 \cdot N - CO \end{array}$. B. Aus Tetrahydrochinolin und Mesoxalsäurediäthylester in Eisessig bei 60° (GUYOT, MARTINET, *C. r.* 156, 1628; M., *A. ch.* [9] 11, 61). Beim Erwärmen von 3-Cyan-1.7-trimethylen-dioxindol (S. 612) mit alkoh. Salzsäure (M., *C. r.* 166, 1000; *A. ch.* [9] 11, 63). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174° (G., M.; M.,

A. ch. [9] 11, 61). Leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol und Essigsäure, sehr schwer in Äther und Wasser (M., *A. ch.* [9] 11, 61). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Kalilauge unter Luftabschluß 1.7-Trimethylen-dioxindol, bei Luftzutritt und nachfolgendem Ansäuern 1.7-Trimethylen-isatin (M., *A. ch.* [9] 11, 82, 106). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blauviolette, rasch in Braun übergehende Färbung (M., *A. ch.* [9] 11, 61).

O-Acetyl-1.7-trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{16}H_{17}O_5N = H_2C - C_6H_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. **B.** Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 64). — Krystalle (aus Äther). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, löslich in Äther, schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Auflösen in Alkali und nachfolgenden Ansäuern 1.7-Trimethylen-isatin.

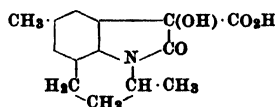
1.7-Trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-nitril, 3-Cyan-1.7-trimethylen-dioxindol $C_{11}H_{10}O_2N_2 = H_2C - C_6H_3 \cdot C(OH) \cdot CN$. **B.** Beim Behandeln von 1.7-Trimethylen-isatin mit Kaliumcyanid und Salzsäure (MARTINET, *C. r.* 166, 1000; *A. ch.* [9] 11, 63). — Krystalle. — Sehr unbeständig. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure 1.7-Trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester.

3. 3-Oxy-2-oxo-5-methyl-1.7-trimethylen-indolin-carbonsäure-(3), 5-Methyl-1.7-trimethylen-dioxindol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



Äthylester $C_{15}H_{17}O_4N = H_2C - C_6H_3(CH_3) \cdot C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. **B.** Aus 6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Mesoxalsäurediäthylester in Eisessig auf dem Wasserbad (MARTINET, *C. r.* 166, 998; *A. ch.* [9] 11, 65). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol in der Wärme, sehr schwer in Wasser und Äther (M., *A. ch.* [9] 11, 66). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge im Wasserstoff-Strom 5-Methyl-1.7-trimethylen-dioxindol (M., *A. ch.* [9] 11, 83). Beim Auflösen in verd. Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern entsteht 5-Methyl-1.7-trimethylen-isatin (M., *A. ch.* [9] 11, 108).

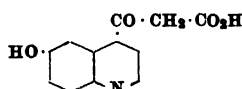
4. 3-Oxy-2-oxo-5-methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-indolin-carbonsäure-(3), 5-Methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-dioxindol-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



Äthylester $C_{16}H_{19}O_4N = H_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. **B.** Beim Erwärmen von 2.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Mesoxalsäurediäthylester in Eisessig auf dem Wasserbad (MARTINET, *C. r.* 166, 998; *A. ch.* [9] 11, 67). — Krystalle (aus Äther). F: 108°. Löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure und Benzol (M., *A. ch.* [9] 11, 68). — Geht beim Auflösen in Natronlauge an der Luft und nachfolgenden Ansäuern in 5-Methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-isatin über (M., *A. ch.* [9] 11, 109). — Gibt die Indophenin-Reaktion (M., *A. ch.* [9] 11, 68).

f) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-15}O_4N$.

1. β-Oxo-β-[6-oxy-chinoly-(4)]-propionsäure $C_{13}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.



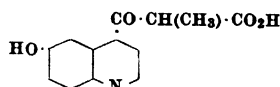
β-Oxo-β-[6-methoxy-chinoly-(4)]-propionsäureäthylester $C_{15}H_{15}O_5N = NC_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. **B.** Beim Erhitzen von 6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester mit Essigsäureäthylester und Natriumäthylat in Benzol im Rohr auf 100° (RABE, PASTERNAK, KINDLER, *B.* 50, 148; Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 268830; *C.* 1914 I, 312; *Frdl.* 11, 981). — Nadeln (aus Äther). F: 84–85° (R., P., K.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther,

unlöslich in Wasser; die Lösungen sind gelblich (R., P., K.). — Liefert in Form des Hydrobromids mit 1 Mol Brom in Chloroform die nachfolgende Verbindung (R., P., K.). Gibt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure 6-Methoxy-4-acetyl-chinolin (R., P., K.; Z. & Co.). — $C_{15}H_{11}O_4N + HBr$. Gelbe Krystalle. F: 159–160° (R., P., K.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther.

α -Brom- β -oxo- β -[6-methoxy-chinoly-(4)]-propionsäureäthylester $C_{15}H_{14}O_4NBr = NC_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Man behandelt das Hydrobromid der vorangehenden Verbindung mit 1 Mol Brom in Chloroform (RABE, PASTERNAK, KINDLER, B. 50, 149). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 81–82°. — Unbeständig; wird schnell rötlichgelb. Gibt beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure 6-Methoxy-4-bromacetyl-chinolin. — Hydrobromid. Gelb. F: 129°.

2. β -Oxo- β -[6-oxo-chinoly-(4)]-isobuttersäure

$C_{13}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



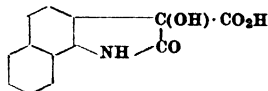
β -Oxo- β -[6-methoxy-chinoly-(4)]-isobuttersäureäthylester $C_{16}H_{13}O_4N = NC_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B.

Beim Erhitzen von 6-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester mit Propionsäureäthylester und Natriumäthylat in Benzol auf dem Wasserbad (RABE, PASTERNAK, B. 46, 1033; Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 268830; C. 1914 I, 312; *Frdl.* 11, 980). — Gelbes Öl. Ist nicht unzersetzt destillierbar. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure 6-Methoxy-4-propionyl-chinolin. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137–138°. — Pikrotonat. Zersetzt sich bei ca. 136°.

g) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-17}O_4N$.

Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{13}H_9O_4N$.

1. 3-Oxy-2-oxo-6.7-benzo-indolin-carbonsäure-(3), 6.7-Benzo-dioxindol-carbonsäure-(3) („ α -Naphthodioxindol-3-carbonsäure“) $C_{13}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.

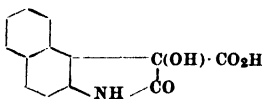


Methylester $C_{14}H_{11}O_4N = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup C(OH)(CO_2 \cdot CH_3) \\ \diagdown NH \end{matrix} \diagdown CO. B.$

Aus α -Naphthylamin und Mesoxalsäuredimethylester in siedendem Eisessig (MARTINET, C. r. 166, 851; A. ch. [9] 11, 39). — Blaßrosa Blättchen (aus Methanol und Essigsäure). F: 268°. Schwer löslich in Essigsäure und Chloroform, unlöslich in Benzol und Toluol, löslich in 25–30 Tln. siedendem Methanol (M., A. ch. [9] 11, 39). Löslich in warmem Benzoesäure-äthylester; die Lösung wird rasch braun (M., A. ch. [9] 11, 39). — Verhält sich gegen verd. Kalilauge bei Luftzutritt wie der Äthylester (M., A. ch. [9] 11, 95). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ein bei 190° schmelzendes Acetylderivat (M., A. ch. [9] 11, 40). — Gibt die Indophenin-Reaktion (M., A. ch. [9] 11, 41).

Äthylester $C_{15}H_{13}O_4N = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ \diagdown NH \end{matrix} \diagdown CO. B.$ Aus α -Naphthylamin und Mesoxalsäure-diäthylester in siedendem Eisessig (MARTINET, C. r. 166, 851; A. ch. [9] 11, 40). — Blaßrosa Krystalle (aus Alkohol). F: 201°. Leicht löslich in Chloroform und Essigsäure, schwerer in Toluol und Äther, unlöslich in Petroläther; löslich in ca. 20 Tln. kaltem Alkohol und in ca. 4 Tln. heißem Alkohol (M., A. ch. [9] 11, 41). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Kalilauge im Wasserstoff-Strom 6.7-Benzo-dioxindol (M., A. ch. [9] 11, 76). Beim Auflösen in verd. Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern entsteht 6.7-Benzo-isatin (M., A. ch. [9] 11, 95). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ein gegen 142° schmelzendes Acetylderivat (M., A. ch. [9] 11, 41). — Gibt eine blaue Indophenin-Reaktion (M., A. ch. [9] 11, 41).

2. 3-Oxy-2-oxo-4.5-benzo-indolin-carbonsäure-(3), 4.5-Benzo-dioxindol-carbonsäure-(3) („ β -Naphthodioxindol-3-carbonsäure“) $C_{13}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel.



Methylester $C_{14}H_{11}O_4N = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup C(OH)(CO_2 \cdot CH_3) \\ \diagdown NH \end{matrix} \diagdown CO. B.$

Aus β -Naphthylamin und Mesoxalsäure-dimethylester in siedendem Eisessig (GUYOT, MARTINET, C. r. 156, 1627; M., A. ch. [9] 11, 42). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 315° (M.). Sublimiert von 250° an (M.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln;

löslich in heißem Methanol zu ca. 0,5%, in kaltem Methanol zu ca. 0,17% (M.). — Wird durch Luft schon in alkoh. Lösung zu 4.5-Benzo-isatin oxydiert (M.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaufioletter Farbe.

Äthylester $C_{15}H_{13}O_4N = C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{C(OH)(CO}_2\cdot C_2H_5) \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$. B. Analog dem Methylester (GUYOT, MARTINET, *C. r.* 156, 1627; M., *A. ch.* [9] 11, 43). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Wasser, löslich in Essigsäure (M.). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Kalilauge im Wasserstoff-Strom 4.5-Benzo-dioxindol (M., *A. ch.* [9] 11, 75). Liefert beim Auflösen in verd. Kalilauge unter Luftzutritt und nachfolgenden Ansäuern 4.5-Benzo-isatin (M., *A. ch.* [9] 11, 97).

1 - Äthyl - 4.5 - benzo - dioxindol - carbonsäure - (3) - methylester $C_{16}H_{15}O_4N = C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{C(OH)(CO}_2\cdot CH_3) \\ \text{N(C}_2H_5) \end{array} \text{CO}$. B. Aus Äthyl- β -naphthylamin und Mesoxalsäuredimethylester in Eisessig auf dem Wasserbad (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 56). — Krystalle (aus Methanol). F: 203°. Löslich in Äther, Benzol und siedender Essigsäure, unlöslich in Wasser, löslich in ca. 10 Tln. heißem Methanol. — Geht in heißer Kalilauge bei Luftzutritt in das Kaliumsalz der [2-Äthylamino-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure über. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

N-Äthyl-O-acetyl-4.5-benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{15}H_{17}O_5N = C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{C(O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3\text{)(CO}_2\cdot\text{CH}_3) \\ \text{N(C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{CO}$. B. Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 57). — Krystalle (aus Methanol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure in der Wärme, löslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Äther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit unbeständiger violetter Farbe.

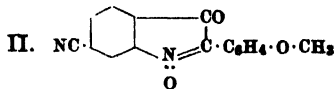
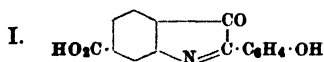
1 - Äthyl - 4.5 - benzo - dioxindol - carbonsäure - (3) - äthylester $C_{17}H_{17}O_4N = C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{C(OH)(CO}_2\cdot C_2H_5) \\ \text{N(C}_2H_5) \end{array} \text{CO}$. B. Beim Erwärmen von Äthyl- β -naphthylamin mit Mesoxalsäurediäthylester in Eisessig auf dem Wasserbad (GUYOT, MARTINET, *C. r.* 156, 1627; M., *A. ch.* [9] 11, 58). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther (M.). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge unter Luftabschluß 1-Äthyl-4.5-benzo-dioxindol (M., *A. ch.* [9] 11, 81). Beim Auflösen in verd. Kalilauge und nachfolgenden Ansäuern entsteht 1-Äthyl-4.5-benzo-isatin (M., *A. ch.* [9] 11, 104). — Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist blau (M., *A. ch.* [9] 11, 59).

N-Äthyl-O-acetyl-4.5-benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{19}O_5N = C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{C(O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3\text{)(CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{N(C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{CO}$. B. Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 59). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigsäure. — Bräunt sich am Licht. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit unbeständiger violetter Farbe.

h) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_4N$.

3-Oxo-2-[4-oxy-phenyl]-indolenin-carbonsäure-(6) $C_{15}H_9O_4N$, Formel I.

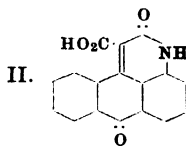
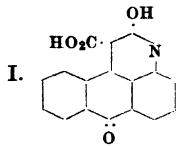
8-Oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-6-cyan-indolenin-1-oxyd, 2-[4-Methoxy-phenyl]-6-cyan-isatogen $C_{16}H_{10}O_3N_2$, Formel II. B. Beim Belichten von 2-Nitro-4'-methoxy-



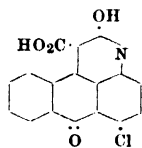
4-cyan-stilbendichlorid in Pyridin-Lösung (PFEIFFER, *A.* 411, 145). — Nicht ganz rein erhalten. Braunviolette Blätter (aus Pyridin oder Benzoesäureäthylester). F: 257°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, löslich in heißem Eisessig mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe.

i) Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_4N$.

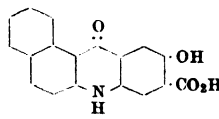
1. 2-Oxy-4.5(CO)-benzoylen-chinolin-carbonsäure-(3) bzw. 2-Oxo-4.5(CO)-benzoylen-1.2-dihydro-chinolin-carbonsäure-(3) $C_{17}H_9O_4N$, Formel I bzw. II, Anthrapyridon-carbonsäure-(3'), Pyridanthron-carbonsäure-(3'). B. Aus Malonsäure-äthylester-[anthrachinonyl-(1)]-amid (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 440) durch Kochen mit Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern (Höchstler Farbw., D. R. P. 250885; C. 1912 II, 1319; *Frdl.* 11, 578). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt bei raschem Erhitzen und spaltet bei 280° Kohlendioxyd ab. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen in Anthrapyridon über. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert schwach.



4-Chlor-anthrapyridon-carbonsäure-(3') $C_{17}H_8O_4NCl$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-amino-anthrachinon mit Malonsäurediäthylester auf 200°, Kochen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge und nachfolgendes Ansäuern (Höchstler Farbw., D. R. P. 250885; C. 1912 II, 1319; *Frdl.* 11, 578). — Orangegelbes Pulver.

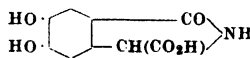


2. 7-Oxy-9-oxo-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin-carbonsäure-(6), 7-Oxy-1.2-benzo-acridon-carbonsäure-(6) $C_{18}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 5-β-Naphthylamino-2-oxy-terephthalsäure (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 686) auf 280° (LIEBERMANN, A. 404, 319 Anm.). — Grünlichgelbe Nadelchen (aus Aceton). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in Soda-Lösung. Die Lösungen sind orangegelb und fluorescieren grün. — $Ba(C_{18}H_{10}O_4N)_2$. Grüngelb. Unlöslich in Wasser.



2. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

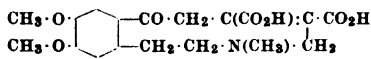
5.6-Dioxy-3-oxo-isoindolin-carbonsäure-(1), 5.6-Dioxy-phthalimidin-carbonsäure-(3) $C_9H_7O_5N$, s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-5.6-dimethoxy-phthalimidin-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{13}O_5N$ = $(CH_3O)_2C_6H_2-\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CH(CO_2H) \end{smallmatrix}\rangle N \cdot CH_3$. B. Aus 4.5-Dimethoxy-2-methylcarbaminyphenylglyoxylsäure (Ergw. Bd. X, S. 516) bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure oder mit 30%igem Natriumamalgam in verd. Soda-Lösung (MASON, PERKIN, *Soc.* 105, 2019). — Nadeln (aus Wasser). F: 147—150° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 170—180° 2-Methyl-5.6-dimethoxy-phthalimidin (S. 470).

3. Oxy-oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.


Kryptopidinsäure $C_{18}H_{21}O_7N$, s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von Kryptopin (Syst. No. 4447) mit verd. Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad (PERKIN, *Soc.* 109, 835, 894). — Gelbbraune Prismen (aus Wasser). Wird bei 175° dunkel und zersetzt sich bei 185—187°. Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Methanol und Essigester. Verhält sich beim Titrieren wie eine einbasische Säure. — Gibt in Essigsäure mit konz. Schwefelsäure eine carminrote Färbung, die auf Zusatz von Wasser zunächst orange und dann gelb wird. — $Ag_2C_{18}H_{21}O_7N$. Amorph. Explodiert beim Erhitzen. — $C_{18}H_{21}O_7N + HCl$. Gelbe Krystalle (aus Salzsäure). Wird bei 180° dunkel und zersetzt sich bei 202°. Wird beim Kochen mit Wasser hydrolytisch gespalten. — Acetat $C_{18}H_{21}O_7N + C_2H_5O_2$. Krystalle (aus Eisessig). Wird oberhalb 175° dunkel und zersetzt sich bei 197—200°. Fast unlöslich in siedender Essigsäure. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser zunächst orange und dann gelb wird.



V. Sulfonsäuren.

A. Monosulfonsäuren.

1. Monosulfonsäuren $C_n H_{2n-5} O_3 NS$.

1. **Pyridin-sulfonsäure-(3), Pyridin- β -sulfonsäure** $C_5H_5O_3NS$,  SO_3H s. nebenstehende Formel (S. 387). B. Durch Erhitzen von Pyridin mit Schwefelsäuremonohydrat allein oder in Gegenwart von Vanadinsulfat oder anderen Katalysatoren (MEYER, RITTER, M. 35, 769). — Wird durch längeres Kochen mit Schwefelsäuremonohydrat teilweise zersetzt. Gibt beim Erwärmen mit einer eisenoxydhydrathaltigen Masse (Wiesenerz) auf ca. 350° Ammoniak und Kohlendioxyd (SCHREIBER, Ch. Z. 35, 943).

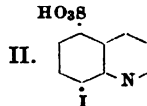
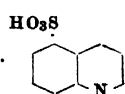
2. **2-Methyl-pyridin-sulfonsäure-(x), α -Picolin-sulfonsäure-(x)** $C_6H_5O_3NS = NC_5H_4(CH_3) \cdot SO_3H$. B. Beim Eindampfen von α -Picolin mit Schwefelsäuremonohydrat, zweckmäßig unter Zusatz von Katalysatoren wie Vanadinsulfat oder Ferri-sulfat (H. MEYER, RITTER, M. 35, 772). — Krystalle (aus Wasser). — $Ba(C_6H_5O_3NS)_2$. Krystalle (aus Wasser).

2. Monosulfonsäuren $C_n H_{2n-9} O_3 NS$.

2-Methyl-indol-Bz-sulfonsäure $C_9H_7O_3NS = HO_2S \cdot C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ NH \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$ (S. 389). Gibt mit den Diazoverbindungen von Aminoarylsulfonamiden gelbe Wollfarbstoffe (BAYER & Co., D. R. P. 226240; C. 1910 II, 1259; Frdl. 10, 807).

3. Monosulfonsäuren $C_n H_{2n-11} O_3 NS$.Sulfonsäuren $C_9H_7O_3NS$.1. **Chinolin-sulfonsäure-(5)** $C_9H_7O_3NS$, Formel I.

8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_6O_3NIS$, Formel II. B. Aus 8-Jod-chinolin und rauchender Schwefelsäure (40% SO_3 -Gehalt) (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, A. 396, 64). — Silbergraue Blättchen (aus Wasser). Bleibt beim Erhitzen auf 300° unverändert. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und etwas konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 8-Jod-5-nitro-chinolin (S. 142). Das Silbersalz gibt beim Erhitzen mit Methyljodid bzw. Äthyljodid auf 120—140° 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-methylbetain (S. 617) bzw. 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-äthylbetain (S. 617) und 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-äthylester (s. u.). — $NaC_9H_6O_3NIS$. Blättchen. — $AgC_9H_6O_3NIS + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Färbt sich am Licht rasch dunkel. — $Ba(C_9H_6O_3NIS)_2$. Blättchen.



Äthylester $C_{11}H_{10}O_3NIS = NC_5H_4I \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. B. Neben 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-äthylbetain (S. 617) beim Erhitzen des Silbersalzes der 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Äthyljodid im Rohr auf 130—140° (H., F., SCH., A. 396, 66). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 156°.

Chlorid $C_9H_6O_2NClIS = NC_9H_5I \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Phosphorpentachlorid auf 125—130° (H., F., SCH., A. 396, 67). — Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Äther oder Chloroform). *F*: 116°.

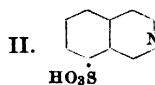
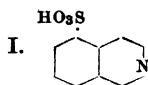
Amid $C_9H_6O_2N_2IS = NC_9H_5I \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die äther. Lösung des Chlorids (s. o.) (H., F., SCH., A. 396, 68). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). *F*: 212°.

Anhydrid des 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-hydroxymethylats, 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-methylbetain $C_{10}H_6O_3NIS = CH_3 \cdot \overset{+}{NC_9H_5I} \cdot SO_2 \cdot \overset{-}{O}$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Methyljodid auf 120—130° (H., F., SCH., A. 396, 66). — Gelbliche Blättchen. *F*: 292° (Zers.).

Anhydrid des 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-hydroxyäthylats, 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-äthylbetain $C_{11}H_{10}O_3NIS = C_2H_5 \cdot \overset{+}{NC_9H_5I} \cdot SO_2 \cdot \overset{-}{O}$. *B.* s. bei 8-Jod-chinolin-sulfonsäure-(5)-äthylester (S. 616). — Blättchen (aus Wasser). *F*: ca. 340° (Zers.) (H., F., SCH., A. 396, 67).

2. Isochinolin - sulfonsäure - (5 oder 8)

$C_9H_7O_3NS$, Formel I oder II (S. 396). Gibt bei der Kali- schmelze bei 200° 5(oder 8)-Oxy-isochinolin (S. 223), bei 300° x.x-Dioxy-isochinolin (S. 243) (WEISSGERBER, B. 47, 3180).

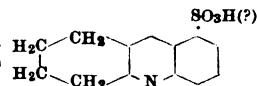


4. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-13}O_3NS$.

Sulfonsäuren $C_{13}H_{13}O_3NS$.

1. 1.2.3.4 - Tetrahydro - acridin - sulfonsäure - (8?)

$C_{13}H_{13}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin (S. 159) mit rauchender Schwefelsäure (10%) (Anhydridgehalt) auf dem Wasserbad (BORSCHKE, A. 377, 111). — Prismen (aus Wasser). Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 300°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol; leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung.

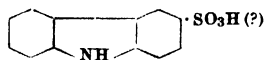


2. 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{13}O_3NS = NC_{13}H_{12} \cdot SO_3H$. *B.* Neben der vorhergehenden Verbindung und 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-disulfonsäure-(x.x) (S. 618) bei längerem Erwärmen von 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin mit rauchender Schwefelsäure auf 130—140° (BORSCHKE, A. 377, 112). — Täfelchen (aus Alkohol). *F*: 248—250°.

5. Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3NS$.

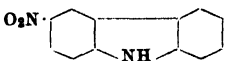
Carbazol-sulfonsäure-(3?) $C_{13}H_9O_3NS$, s. nebenstehende

Formel. *B.* Aus Carbazol (S. 162) beim Erhitzen mit ca. 1 Mol Schwefelsäuremonohydrat auf 70—170°, evtl. unter vermindertem Druck (Höchstes Farbw., D. R. P. 268787; C. 1914 I, 311; *Frdl.* 11, 168) oder beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3 -Gehalt) in Nitrobenzol oder anderen Lösungsmitteln (H. F., D. R. P. 275795; C. 1914 II, 95; *Frdl.* 12, 148). Aus Carbazol und Chlorsulfonsäure in kaltem Nitrobenzol (CASSELLA & Co., D. R. P. 260898; C. 1913 II, 191; *Frdl.* 11, 173). — Wird bei ca. 200° dunkel, ohne zu schmelzen; leicht löslich in Wasser und Aceton (H. F., D. R. P. 268787). — Kondensiert sich mit 4-Nitroso-phenol zu einer tief-blauen Indophenolsulfonsäure (C. & Co.), die beim Behandeln mit Alkalipolysulfiden einen blauen Schwefelfarbstoff liefert (H. F., D. R. P. 295300; C. 1917 I, 41; *Frdl.* 12, 922). — Natriumsalz. Blättchen (aus Wasser). Löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 275795; C. & Co.). — Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 268787). — Bariumsalz. Schuppen (aus Wasser) (C. & Co.). Sehr schwer löslich in Wasser und Essigsäure (H. F., D. R. P. 268787). — Zinksalz. Schwer löslich in Wasser, löslich in Essigsäure (H. F., D. R. P. 268787). — Bleisalz. Schwer löslich in Wasser, löslich in Essigsäure (H. F., D. R. P. 268787).



9-Methyl-carbazol-sulfonsäure-(3P) $C_{13}H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot NC_{12}H_7 \cdot SO_3H$. *B.* Aus N-Methyl-carbazol (S. 164) und konz. Schwefelsäure in Nitrobenzol (Höchstler Farbw., D. R. P. 275795; *C.* 1914 II, 95; *Frdl.* 12, 148). — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

9-Äthyl-carbazol-sulfonsäure-(3P) $C_{14}H_{13}O_3NS = C_2H_5 \cdot NC_{12}H_7 \cdot SO_3H$. *B.* Aus N-Äthyl-carbazol (S. 164) beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 150—160° (CASSELLA & Co., D. R. P. 256718; *C.* 1913 I, 974; *Frdl.* 11, 174) oder beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in kaltem Nitrobenzol (C. & Co., D. R. P. 260898; *C.* 1913 II, 191; *Frdl.* 11, 173). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 256718, 260898). — Gibt mit 4-Nitrosophenol in Schwefelsäure eine Indophenolsulfonsäure, die bei der Schwefelschmelze einen Schwefelfarbstoff liefert (C. & Co., D. R. P. 256718; Höchstler Farbw., D. R. P. 295300; *C.* 1917 I, 41; *Frdl.* 12, 922). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 256718, 260898). — Calciumsalz. Krystalle (aus Wasser). Löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 256718). — Bariumsalz. Krystalle (aus Wasser). Löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 256718).

6-Nitro-carbazol-sulfonsäure-(3P) $C_{12}H_9O_5N_2S$, s.  SO_3H (?) nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-carbazol (S. 168) und Chlorsulfonsäure in kaltem Nitrobenzol oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (Höchstler Farbw., D. R. P. 291023; *C.* 1916 I, 777; *Frdl.* 12, 148). — Liefert beim Erwärmen mit Reduktionsmitteln 6-Amino-carbazol-sulfonsäure-(3P) (S. 686). Gibt mit Natronlauge eine rote Lösung. — Natriumsalz. Gelbe Flocken.

9-Methyl-6-nitro-carbazol-sulfonsäure-(3P) $C_{13}H_{10}O_5N_2S = CH_3 \cdot NC_{12}H_6(NO_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 9-Methyl-3-nitro-carbazol (S. 168) und Chlorsulfonsäure in kaltem Nitrobenzol (H. F., D. R. P. 291023; *C.* 1916 I, 777; *Frdl.* 12, 148). — Gelb, aus Wasser unlösbar. — $NaC_{13}H_9O_5N_2S$.

B. Disulfonsäuren.

1. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-13}O_6NS_2$.

1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-disulfonsäure-(x.x) $C_{13}H_{13}O_6NS_2 = NC_{12}H_{11}(SO_3H)_2$. *B.* Neben 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-sulfonsäure-(8?) (S. 617) und 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin-sulfonsäure-(x) (S. 617) bei längerem Erwärmen von 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin mit rauchender Schwefelsäure auf 130—140° (BOESCHE, *A.* 377, 113). — $PbC_{13}H_{11}O_6NS_2$.

2. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_6NS_2$.

Disulfonsäuren $C_{13}H_9O_6NS_2$.

1. Mit konz. Schwefelsäure hergestellte Carbazol-disulfonsäure-(x.x) $C_{13}H_9O_6NS_2 = NC_{12}H_7(SO_3H)_2$. *B.* Aus Carbazol und konz. Schwefelsäure bei 70—75° (SCHWALBE, WOLFF, *B.* 44, 236; *Soc.* 99, 105). — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit 48%iger Schwefelsäure auf 120° oder mit Wasser auf 180° Carbazol.

Dichlorid $C_{13}H_9O_4NCl_2S_2 = NC_{12}H_7(SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der vorhergehenden Verbindung und Phosphorpentachlorid (SCH., W., *B.* 44, 236; *Soc.* 99, 105). — Blättchen (aus Aceton).

Diamid $C_{13}H_{11}O_4N_3S_2 = NC_{12}H_7(SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dichlorid (s. o.) und Ammoniak (SCH., W., *B.* 44, 236; *Soc.* 99, 106). — Besitzt keinen Schmelzpunkt.

2. Mit 67%iger Schwefelsäure hergestellte Carbazol-disulfonsäure-(x.x) $C_{13}H_9O_6NS_2 = NC_{12}H_7(SO_3H)_2$. *B.* Aus Carbazol und 67%iger Schwefelsäure bei 115° (SCHWALBE, WOLFF, *B.* 44, 236; *Soc.* 99, 106). — $K_2C_{13}H_7O_6NS_2$. Nadeln. Wird beim Erhitzen mit 48%iger Schwefelsäure auf 120° oder mit Wasser auf 180° nicht verändert. — Bariumsalz. Ziemlich leicht löslich.

Dichlorid $C_{12}H_7O_4NCl_2S_2 = NC_{12}H_7(SO_2Cl)_2$. F: 102° (SCH., W., B. 44, 236; Soc. 99, 106).

3-Nitro-carbazol-disulfonsäure-(x.x) $C_{12}H_6O_6N_2S_2 = NC_{12}H_6(NO_2)(SO_3H)_2$. B. Aus 3-Nitro-carbazol (S. 168) und 67%iger Schwefelsäure bei 130 – 140° (SCH., W., B. 44, 237; Soc. 99, 106). — $BaC_{12}H_6O_6N_2S_2$. Gelb, amorph.

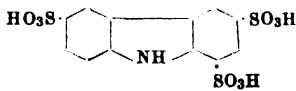
3. Disulfonsäuren $C_nH_{2n-19}O_6NS_2$.

Disulfonsäuren $C_{15}H_{11}O_6NS_2$.

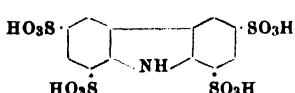
1. **2-Phenyl-chinolin-disulfonsäure-(x.x)** $C_{15}H_{11}O_6NS_2 = NC_6H_4(C_6H_5)(SO_3H)_2$. B. Neben der isomeren Disulfonsäure (s. u.) beim Erwärmen von 2-Phenyl-chinolin (S. 175) mit Pyroschwefelsäure auf dem Wasserbad (MURMANN, M. 31, 1303). — Gibt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 250 – 270° ein Phenol [rote Krystalle; F: 140 – 141° ; schwer löslich in Alkohol und Benzol]. — $CaC_{15}H_9O_6NS_2 + 6H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem, mäßig in siedendem Wasser. — $BaC_{15}H_9O_6NS_2 + 6H_2O$. Nadeln. Das Krystallwasser entweicht bei 210° . — $ZnC_{15}H_9O_6NS_2 + 5H_2O$. Gelbliche Nadeln.

2. **2-Phenyl-chinolin-disulfonsäure-(x.x)** $C_{15}H_{11}O_6NS_2 = NC_6H_4(C_6H_5)(SO_3H)_2$. B. s. bei der vorhergehenden Verbindung. — $BaC_{15}H_9O_6NS_2 + 12H_2O$. Verliert an der Luft $1 H_2O$, bei 100° $10 H_2O$, bei 210° $12 H_2O$ (MURMANN, M. 31, 1303).

C. Trisulfonsäuren.

Carbazol-trisulfonsäure-(1.3.6) $C_{12}H_5O_9NS_3$.  s. nebenstehende Formel (S. 405). Konstitution: I. G. Farbenindustrie, Priv.-Mitt. — B. Beim Erwärmen von Carbazol mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 258298; C. 1913 I, 1481; Frdl. 11, 170) oder mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilberoxyd oder Quecksilbersulfat auf 90 – 100° (CASSELLA & Co., D. R. P. 275975; C. 1914 II, 183; Frdl. 12, 150). — Das Kaliumsalz liefert beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 190 – 230° 1-Oxy-carbazol-disulfonsäure-(3.6) (S. 620) (B. & Co.). Beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf 40 – 50° , Zufügen von Natriumnitrat oder Kaliumnitrat. Erhitzen auf 90 – 100° und Reduzieren der entstandenen Trinitrocarbazolsulfonsäure erhält man x.x.x-Triamino-carbazol-sulfonsäure-(x) (S. 686) (C. & Co.).

D. Tetrasulfonsäuren.

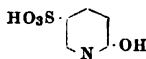
Carbazol-tetrasulfonsäure-(1.3.6.8) $C_{12}H_5O_{12}NS_4$.  s. nebenstehende Formel. Konstitution: I. G. Farbenind., Priv.-Mitt. — B. Beim Behandeln von Carbazol mit Schwefelsäuremonohydrat und Erhitzen der entstandenen Disulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure (65% SO_3 -Gehalt) auf 90 – 100° (BAYER & Co., D. R. P. 224952; C. 1910 II, 700; Frdl. 10, 146). — Liefert beim Erhitzen mit Ätzkali auf 260° 1.8-Di-oxy-carbazol-disulfonsäure-(3.6) (S. 621). — Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser. — Calciumsalz. Schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Schwer löslich in Wasser.

E. Oxy-sulfonsäuren.

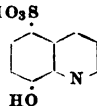
1. Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-5} ON$.

2 - Oxy - pyridin - sulfonsäure - (5) $C_5H_4O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Diazotieren von 6-Amino-pyridin-sulfonsäure-(3) und Zersetzen der Diazo-Lösung in 20%iger Schwefelsäure oder konz. Salzsäure (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, *Ж.* 50, 496; *C.* 1923 III, 1021). — $NaC_5H_4O_4NS + 1,5 H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 125°. — Calciumsalz. Schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Schwer löslich in Wasser.

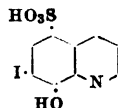
b) Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-11} ON$.

8 - Oxy - chinolin - sulfonsäure - (5) $C_9H_6O_4NS$, s. nebenstehende Formel (*S.* 407). *B.* Aus Loretin bei längerem Kochen mit Anilin oder Phenetidin in Wasser (G. COHN, *J. pr.* [2] 83, 503). — Gelbe Blättchen (C.). — Gibt bei Behandlung mit Hexamethylentetramindibromid (Ergw. Bd. I, S. 308) 7-Brom-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) (J. D. RIEDEL, D. R. P. 298638; *C.* 1917 II, 344; *Frdl.* 13, 819). — Fluoresciert in konz. Schwefelsäure blau (C.).

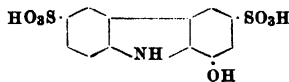


Eine wahrscheinlich als 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) anzusehende Verbindung entsteht aus 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) (S. 556) und konz. Schwefelsäure bei 150° (v. NIEMEN-TOWSKI, SUCHARDA, *B.* 49, 16). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). F: 295—300°.

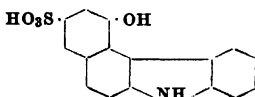
7-Jod-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5), Loretin $C_9H_5O_4NIS$, s. nebenstehende Formel (*S.* 408). Liefert beim Kochen mit Anilin oder Phenetidin in Wasser 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) (s. o.) (COHN, *J. pr.* [2] 83, 503).

c) Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-15} ON$.

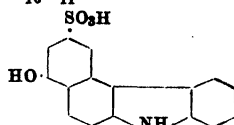
1 - Oxy - carbazol - disulfonsäure - (3.6) $C_{12}H_8O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel. Konstitution: I. G. Farbenind., Priv.-Mitt. — *B.* Beim Verschmelzen des Kaliumsalzes der Carbazol-trisulfonsäure-(1.3.6) (S. 619) mit Ätzkali bei 190—230° (BAYER & Co., D. R. P. 258298; *C.* 1913 I, 1481; *Frdl.* 11, 170). — Kaliumsalz. Krystalle. Löslich in Wasser. Gibt beim Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure auf 180° unter Druck 1-Oxy-carbazol (S. 228). Kuppelt mit Diazoverbindungen.

d) Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-21} ON$.Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_{16}H_{11}ON$.1. Sulfonsäure des 3'-Oxy-[benzo-1'.2':3.4-carbazols] $C_{16}H_{11}ON$.

3' - Oxy - [benzo-1'.2':3.4 - carbazol] - sulfonsäure - (5) $C_{16}H_{11}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von 7-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 753) mit Phenylhydrazin, überschüssiger $NaHSO_3$ -Lösung und etwas Natronlauge auf dem Wasserbad und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 234338; *C.* 1911 I, 1661; *Frdl.* 10, 907). — Krystallinisch. — Gibt mit Anilin und mit p-Toluidin schwer lösliche Salze. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: K. & Co.

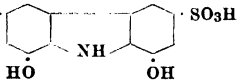
2. Sulfonsäure des 6'-Oxy-[benzo-1'.2':3.4-carbazols] $C_{16}H_{11}ON$.

6' - Oxy - [benzo-1'.2':3.4 - carbazol] - sulfonsäure - (4) $C_{16}H_{11}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 750) analog der vorhergehenden Verbindung (KALLE & Co., D. R. P. 228959; *C.* 1911 I, 105; *Frdl.* 10, 905). — Öl. Sehr leicht löslich in Wasser. — Liefert mit Anilin und p-Toluidin schwer lösliche Salze. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: K. & Co.



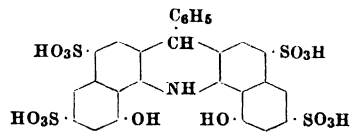
2. Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_n H_{2n-15} O_2 N$.

1.8-Dioxy-carbazol-disulfonsäure-(3.6) $C_{12}H_9O_6NS_2$, s. $HO_3S \cdot$  $\cdot SO_3H$ nebenstehende Formel. Konstitution: I. G. Farbenind., Priv.-Mitt. B. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Carbazol-tetrasulfonsäure-(1.3.6.8) (S. 619) mit Ätzkali auf 260° (BAYER & Co., D. R. P. 224952; C. 1910 II, 700; *Frdl.* 10, 146). — Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol. — Kaliumsalz. Blättchen mit 4H₂O. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung fluoresciert auf Zusatz von Ammoniak grünlich. Chlorkalk-Lösung erzeugt eine olivgrüne Färbung, die durch einen Überschuß verschwindet. Eisenchlorid färbt blaugrün, im Überschuß olivgrün.

b) Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_n H_{2n-35} O_2 N$.

3'.6''-Dioxy-9-phenyl-9.10-dihydro-[dibenzo-1'.2':3.4;1'':2'':5.6-acridin]-tetrasulfonsäure-(2.7.5'.4') $C_{27}H_{19}O_4NS_4$, s. nebenstehende Formel. B. Das Trinatrium-monoammoniumsalz entsteht beim Kochen des Mononatriumsalzes der 8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 755) mit Benzaldehyd in Wasser (BRIGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 169). — $Na_3(NH_4)$ $C_{27}H_{15}O_4NS_4$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die Lösung wird durch Alkali tiefrot. Gibt bei Einw. von Tetrazodiphenyl in alkal. Lösung grüne Farbstoffe.



3. Sulfonsäuren der Tetraoxy-Verbindungen.

a) Sulfonsäuren der Tetraoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-17} O_4 N$.

Corydalinsulfonsäure $C_{22}H_{17}O_4NS = NC_{17}H_{11}(CH_3)(O \cdot CH_3)_4 \cdot SO_3H$. Zur Konstitution der nachfolgenden Verbindungen vgl. LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 136; GADAMER, *C.* **1919** I, 951.

a) Rechtsdrehende Corydalinsulfonsäure, d-Corydalinsulfonsäure (S. 412). B. Bei der Reduktion von l-Dehydrocorydalinsulfonsäure (S. 622) mit Zink und verd. Schwefelsäure, neben l-Mesocorydalinsulfonsäure (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 184). — Blättchen. F: ca. 280° (Zers.); sehr schwer löslich in Methanol, Aceton, Chloroform und Essigester (G., *Ar.* **254**, 301). — Liefert bei der Oxydation mit siedender alkoholischer Jod-Lösung (G., *Ar.* **254**, 304) oder mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung l-Dehydrocorydalinsulfonsäure (S. 622) (L., *Ar.* **256**, 181). Wird bei der Kalischmelze tiefgreifend zersetzt (G., *Ar.* **254**, 298). — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +150,3° (Wasser; c = 2) (G., *Ar.* **254**, 301), +151,2° (Wasser; c = 2) (L.).

b) Linksdrehende Corydalinsulfonsäure, l-Corydalinsulfonsäure. B. Durch Spaltung der dl-Corydalinsulfonsäure (s. u.) mit Hilfe des Brucinsalzes (GADAMER, *Ar.* **254**, 302). — Blättchen. — Kaliumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: -153,5° (Wasser; c = 1,9). — Brucinsalz. Blättrige Krystalle mit 4 H₂O (aus verd. Alkohol).

c) Inakt. Corydalinsulfonsäure, dl-Corydalinsulfonsäure. B. Aus dl-Corydalin (S. 257) und konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (GADAMER, *Ar.* **254**, 302). — Blättchen. F: oberhalb 300°. — Liefert bei der Oxydation mit Mercuriacetat in siedender essigsaurer Lösung dl-Dehydrocorydalinsulfonsäure (S. 622) (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 183).

d) d-Mesocorydalinsulfonsäure. B. Aus d-Mesocorydalin (S. 257) und konz. Schwefelsäure (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 175). — Amorphes Pulver. — Bildet bei der Oxydation mit Mercuriacetat bei 75° d-Dehydrocorydalinsulfonsäure (S. 622) und ein linksdrehendes, amorphes Nebenprodukt.

e) l-Mesocorydalinsulfonsäure. B. Aus l-Mesocorydalin (S. 257) und kalter konzentrierter Schwefelsäure (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 175). Durch Reduktion von l-Dehydrocorydalinsulfonsäure (S. 622) mit Zink und verd. Schwefelsäure, neben d-Corydalinsulfonsäure (s. o.) (L., *Ar.* **256**, 184). — Prismen mit 5 H₂O. — Natriumsalz. $[\alpha]_D^{20}$: +22,5° (Wasser; c = 1).

f) Inakt. Mesocorydalinsulfonsäure, dl-Mesocorydalinsulfonsäure. B. Aus dl-Mesocorydalin und konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (GADAMER, *Ar.* **254**, 303). — Nadeln. — Liefert bei der Oxydation mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung bei 80° dl-Dehydromesocorydalinsulfonsäure und andere Produkte (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 180).

b) Sulfonsäuren der Tetraoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-19} O_4 N$.

Papaverinsulfonsäure $C_{30}H_{31}O_7NS = NC_{16}H_8(OCH_3)_4 \cdot SO_3H$. Nadeln (aus Wasser). F: 288—290° (Zers.) (ZAHN, *Bio. Z.* **68**, 467). — Verhalten im tierischen Organismus: Z.

4. Sulfonsäuren der Pentaoy-Verbindungen.

Dehydrocorydalinsulfonsäure $C_{23}H_{25}O_8NS = NC_{17}H_8(CH_3)(OH)(O \cdot CH_3)_4 \cdot SO_3H$ bezw. $HO \cdot NC_{17}H_8(CH_3)(O \cdot CH_3)_4 \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. GADAMER, *C.* **1919 I**, 951; s. auch bei Dehydrocorydalin (S. 261).

a) Rechtsdrehende Dehydrocorydalinsulfonsäure, d-Dehydrocorydalinsulfonsäure. B. Bei der Oxydation von d-Corydalinsulfonsäure (S. 621) mit siedender alkoholischer Jod-Lösung (G., *Ar.* **254**, 304) oder von d-Mesocorydalinsulfonsäure (S. 621) mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung bei 75°, neben einer amorphen, linksdrehenden Verbindung (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 176). — Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_D: +105^\circ$ (Alkohol; c = 2) (L.). Verhält sich gegenüber Lackmus neutral (L.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Fluoreszenz (G.).

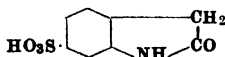
b) Links-drehende Dehydrocorydalinsulfonsäure, l-Dehydrocorydalinsulfonsäure. B. Durch Oxydation von d-Corydalinsulfonsäure (S. 621) mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 181). — Fast farblose Nadeln oder Prismen (aus Wasser). $[\alpha]_D: -106^\circ$ (Alkohol; c = 1). — Wird durch Zink und verd. Schwefelsäure zu d-Corydalinsulfonsäure und l-Mesocorydalinsulfonsäure reduziert (L., *Ar.* **256**, 184).

c) Inakt. Dehydrocorydalinsulfonsäure, dl-Dehydrocorydalinsulfonsäure. B. Bei der Oxydation von dl-Corydalinsulfonsäure oder von dl-Mesocorydalinsulfonsäure mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung bei 80° (LEGERLOTZ, *Ar.* **256**, 180, 183). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). Ist in Wasser schwerer löslich als die akt. Komponenten.

F. Oxo-sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-9} ON$.

Oxindol-sulfonsäure-(6) $C_9H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 2-Nitro-4-sulfo-phenylessigsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 101) mit Eisenspänen und siedender Essigsäure (HAUSMANN, D. R. P. 289028; *C.* **1916 I**, 194; *Frdd.* **12**, 251). — Liefert mit Diazo- bzw. Tetrazoverbindungen Monoazo- bzw. Disazofarbstoffe (H., D. R. P. 291906; *C.* **1916 I**, 1212; *Frdd.* **13**, 480). — Natriumsalz. Säulen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; gibt mit salpetriger Säure (nicht näher beschriebenes) Isatin-sulfonsäure-(6)-oxim-(3) (D. R. P. 289028).

2. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-17} ON$.Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_{14}H_{11}ON$.1. Sulfonsäure des 2-Phenyl-indoxyls $C_{14}H_{11}ON$.

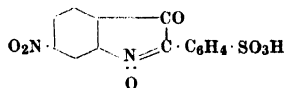
2-Phenyl-indoxyl-sulfonsäure-(2) (P) $C_{14}H_{11}O_4NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C(C_6H_5) \cdot SO_3H$ (?). — Kaliumsalz $KC_{14}H_{10}O_4NS + 2H_2O$. B. Aus 3-Oxo-2-phenyl-indolenin durch Behandlung mit Natriumdisulfid und Zusatz von Kaliumchlorid zu der Lösung (KALB, BAYER, *B.* **45**, 2161). Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Kaliumchlorid-Lösung.

2. Sulfonsäure des 3-Phenyl-phthalimidins $C_{14}H_{11}ON$.

[3-Phenyl-phthalimidin]-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_{11}O_4NS = (C_{14}H_{10}ON)SO_3H$. B. Bei 4-stündigem Erhitzen von 3-Phenyl-phthalimidin (S. 314) mit konz. Schwefelsäure auf 160° bis 170° (ROSE, *Am. Soc.* **33**, 390). — $Ba(C_{14}H_{10}O_4NS)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser).

3. Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-19} O N$.

6-Nitro-3-oxo-2-[4-sulfo-phenyl]-indolenin-1-oxyd,
6-Nitro-2-[4-sulfo-phenyl]-isatogen $C_{14}H_9O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Pyridinsalz entsteht bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von α (oder α')-Chlor-2',4'-dinitro-stilben-sulfonsäure-(4) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 43) in wäßr. Pyridin (PFEIFFER, A. 411, 140). — Feurigrot. — Pyridinsalz $C_{14}H_9O_7N_2S + C_5H_5N$. Rote Blättchen (aus wäßr. Pyridin). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Chloroform und Benzol. Gibt bei 120° das Pyridin ab.



G. Oxy-oxo-sulfonsäuren.

1-Methoxy-acridon-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_{11}O_5NS = NC_{13}H_7O(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 3-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 653) und konz. Schwefelsäure (KLIEGL, FEHRLE, B. 47, 1637). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 240—245° (Zers.). Mäßig löslich in warmem Wasser. Fluoresciert in Alkohol mit blauvioletter, in Alkali, konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure mit grüner Farbe. — Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Silbersalz. Bläugelbe Nadeln. — $Ba(C_{14}H_{10}O_5NS)_2$. Krystalle (aus Wasser).

H. Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-21} O_2 N$.

1. Sulfonsäure der 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) $C_{16}H_{11}O_2N$.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-sulfonsäure-(x) $C_{16}H_{11}O_5NS = NC_9H_4(C_6H_5)(CO_2H) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (S. 518) bei längerem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure (7% SO_3 -Gehalt) auf 175° bis 190° oder beim Behandeln mit Schwefeltrioxyd-Dampf bei 40—45° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 270994; C. 1914 I, 1130; *Frdl.* 11, 972). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Ist bei 250° noch nicht geschmolzen. Löslich in warmem Wasser, Alkalien und heißen verdünnten Mineralsäuren, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser.

2. Sulfonsäure der 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) $C_{17}H_{13}O_2N$.

6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4)-sulfonsäure-(x) $C_{17}H_{13}O_5NS = NC_9H_2(CH_3)(C_6H_5)(CO_2H) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (S. 520) analog der vorhergehenden Verbindung (Ch. F. SCHERING, D. R. P. 270994; C. 1914 I, 1130; *Frdl.* 11, 972). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bis 250°. Löslich in heißem Wasser, Alkalien und heißen verdünnten Säuren, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

VI. Amine.

A. Monoamine.

1. Monoamine $C_n H_{2n} + 2 N_2$.1. 4-Amino-piperidin $C_5 H_{12} N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad | \\ H_2C \text{---} NH \text{---} CH_2 \end{array}$ B. Aus 4-Amino-pyridin

durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (EMMERT, DORN, B. 48, 691; KOENIGS, NEUMANN, B. 48, 961). — Hygroskopisch; erwärmt sich stark beim Zufügen von Wasser; reagiert stark alkalisch (K., N.). — $C_5 H_{12} N_2 + 2 HCl$. F: 332—335° (Zers.) (E., D.), 333—334° (Zers.) (K., N.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (E., D.; K., N.). — $C_5 H_{12} N_2 + 2 HCl + 2 AuCl_3$. Gelbrot. Mäßig löslich in Wasser und Alkohol (K., N.). — $C_5 H_{12} N_2 + 2 HCl + PtCl_4$. Ockergelbe Krystalle (aus Alkohol) (K., N.), Prismen (aus Wasser) (E., D.). F: 266—267° (Zers.); sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Wasser (K., N.).

2. Amine $C_8 H_{18} N_2$.1. 4-Aminomethyl-3-äthyl-piperidin $C_8 H_{18} N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_2 \cdot NH_2) \cdot CH \cdot C_2 H_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ H_2C \text{---} NH \text{---} CH_2 \end{array}$

B. Aus Cincholoipon-hydrazid (S. 487) beim Behandeln mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure unter Kühlung, Kochen des Reaktionsgemisches und Erhitzen des erhaltenen Öls mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 130—150° (RABE, B. 49, 2755). Beim Behandeln von Cincholoipon-hydrazid mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung unter Kühlung, Kochen des Reaktionsgemisches, Eindampfen der wäßr. Lösung und Erhitzen des erhaltenen salzsäuren N.N'-Bis-[[3-äthyl-piperidyl-(4)]-methyl]-harnstoffs mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130—150° (R., B. 49, 2756). — Kp_{12} : 110° (korr.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{25}$: +26,0° (Alkohol; c = 5,5). — $C_8 H_{18} N_2 + 2 HCl + 2 AuCl_3 + H_2 O$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 205°. — $C_8 H_{18} N_2 + 2 HCl + PtCl_4 + H_2 O$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 255°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2. 4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin $C_8 H_{18} N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad | \\ CH_3 \cdot HC \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_2 \end{array}$

a) Bei 25—26° schmelzendes 4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin,

 α -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] $C_8 H_{18} N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad | \\ CH_3 \cdot HC \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_2 \end{array}$

(S. 421). B. Zur Bildung aus 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-oxim durch Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure vgl. HARRIES, A. 417, 135. Entsteht neben ungefähr gleichen Mengen der β -Form (s. u.) aus 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-oxim bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (H., A. 417, 136). — Liefert beim Behandeln mit Kohlendioxyd in Äther das α -[[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-carbamidsäure] Salz des α -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins] (S. 625) (H., A. 417, 150). Bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester in Äther entsteht das Hydrochlorid des α -[[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-carbamidsäure-äthylesters] (H., A. 417, 148). Bei der Reaktion des Hydrochlorids mit Kaliumcyanat in Wasser bildet sich α -[[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff] (H., A. 417, 156). Beim Behandeln von α -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] mit Thiophosgen in Äther unter Kühlung und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf ca. 120° erhält man α -[N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoff] (H., A. 417, 147).

α -[1-Benzoyl-4-benzamino-2.2.6-trimethyl-piperidin] $C_{22}H_{26}O_2N_2 =$
 $H_2C-CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)-CH_2$
 $CH_3 \cdot HC- \cdots N(CO \cdot C_6H_5) \cdots C(CH_3)_2$. B. Aus α -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit 3 Mol Benzoylchlorid in Natronlauge (HARRIES, A. 417, 153). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 192—193°. Fast unlöslich in heißem Wasser.

α -[1-Carbäthoxy-4-amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] $C_{11}H_{22}O_2N_2 =$
 $H_2C-CH(NH_2)-CH_2$
 $CH_3 \cdot HC- \cdots N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdots C(CH_3)_2$. B. Aus 1-Carbäthoxy-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4)-oxim beim Erwärmen mit Natriumamalgam in Alkohol + Essigsäure (HARRIES, A. 417, 116, 165). — Kp_{12} : 160°; $Kp_{0,5}$: 125—130°. — Pikrat $C_{11}H_{22}O_2N_2 + C_6H_5O_7N_3$.

α -{[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-carbaminsäure} $C_9H_{15}O_2N_2 =$
 $H_2C-CH(NH \cdot CO_2H)-CH_2$
 $CH_3 \cdot HC- \cdots NH \cdots C(CH_3)_2$. B. Das α -{[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-carbaminsäure} Salz des α -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins] (s. u.) entsteht aus α -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit Kohlendioxyd in Äther (HARRIES, A. 417, 150). — Salz des α -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins] $C_9H_{15}O_2N_2 + C_6H_5N_3$. Hygroskopischer Niederschlag. F: 112°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

α -{[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-carbaminsäure-äthylester} $C_{11}H_{22}O_2N_2 =$
 $H_2C-CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)-CH_2$
 $CH_3 \cdot HC- \cdots NH \cdots C(CH_3)_2$. B. Das Hydrochlorid entsteht aus α -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in Äther (HARRIES, A. 417, 148). — Kp_{12} : 148—150°. — $C_{11}H_{22}O_2N_2 + HCl$. Krystalle. F: 244° bis 245°. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Essigester. — Pikrat $C_{11}H_{22}O_2N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 208—209°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Essigester.

α -{[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} $C_9H_{19}ON_3 =$
 $H_2C-CH(NH \cdot CO \cdot NH_2)-CH_2$
 $CH_3 \cdot HC- \cdots NH \cdots C(CH_3)_2$. B. Aus dem Hydrochlorid des α -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins] beim Behandeln mit Kaliumcyanat in Wasser und Versetzen des in Wasser aufgenommenen Reaktionsprodukts mit Natronlauge (HARRIES, A. 417, 156). — Hygroskopische Blättchen (aus Essigester). F: 55° (unscharf). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — Geht beim Erhitzen auf 150—200° in α -{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} über. — $C_9H_{19}ON_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 278°, ohne zu schmelzen.

α -{N-Phenyl-N'-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} $C_{15}H_{23}ON_3 =$
 $H_2C-CH(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)-CH_2$
 $CH_3 \cdot HC- \cdots NH \cdots C(CH_3)_2$. B. Aus α -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] bei Einw. von Phenylisocyanat in Benzol (HARRIES, A. 417, 154). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 211—212°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Wasser). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol).

α -{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} $C_{17}H_{34}ON_4 =$
 $[CH_3 \cdot HC-CH_2-CH \cdot NH-]_2 CO$
 $HN \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2$. B. Aus α -{[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} beim Erhitzen auf 150—200° (HARRIES, A. 417, 157). — $C_{17}H_{34}ON_4 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Krystalle.

α -{N-Phenyl-N'-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoff} $C_{15}H_{23}N_3S =$
 $H_2C-CH(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5)-CH_2$
 $CH_3 \cdot HC- \cdots NH \cdots C(CH_3)_2$. B. Aus α -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] bei Einw. von Phenylsenfölen in Äther + Petroläther (HARRIES, A. 417, 154). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 110°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol und Essigester. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Wasser). — Pikrat. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

α -{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoff} $C_{17}H_{34}N_4S =$
 $[CH_3 \cdot HC-CH_2-CH \cdot NH-]_2 CS$
 $HN \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2$. B. Das Hydrojodid entsteht aus den beiden α -[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbaminsäuren beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol (HARRIES, A. 417, 139, 141; ORTHNER, A. 456 [1927], 230, 249). Aus α -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-

piperidin] beim Behandeln mit Thiophosgen in Äther unter Kühlung und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf ca. 120° (H., A. 417, 147). — Prismen (aus Essigester). F: 205—206° (H.). — Hydrochlorid. Krystalle. Löslich in Wasser (H.). — $C_7H_{14}N_4S + 2HI$. Stäbchen (aus Wasser) (H.). — Acetat. F: ca. 192° (H.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

α - [2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - dithiocarbamidsäure $C_8H_{18}N_2S_2 =$
 $H_2C \cdot CH(NH \cdot CS_2H) \cdot CH_3$



a) Niedrigerschmelzende Form, α - { α - [2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - dithiocarbamidsäure} (S. 421). Geht beim Umlösen aus Wasser, Alkohol oder Acetonitril in b - { α - [2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - dithiocarbamidsäure} über (ORTHNER, A. 456 [1927], 229). Liefert beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol das Hydrojodid des α - {N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoffs} (HARRIES, A. 417, 139; vgl. O., A. 456 [1927], 230, 249).

β) Höhererschmelzende Form, b - { α - [2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - dithiocarbamidsäure} (S. 421). B. Aus α - { α - [2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - dithiocarbamidsäure} beim Umlösen aus Wasser, Alkohol oder Acetonitril (ORTHNER, A. 456 [1927], 229). — Liefert beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol das Hydrojodid des α - {N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoffs} (HARRIES, A. 417, 141; vgl. O., A. 456 [1927], 230, 249) und daneben N.N'-Thiocarbonyl-[4-amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] (Hptw., Syst. No. 3564) (H.).

b) Flüssiges 4 - Amino - 2.2.6 - trimethyl - piperidin, β - [4 - Amino - 2.2.6 - trimethyl - piperidin] $C_8H_{18}N_2 =$
 $H_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ (S. 422). B. Zur Bildung bei

der Reduktion von 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-oxim mit Zinkstaub und wäbrig-alkoholischer Salzsäure vgl. HARRIES, A. 417, 135. Entsteht neben ungefähr gleichen Mengen α - [4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] aus 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-oxim bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäbrig-alkoholischer Salzsäure (HARRIES, A. 417, 136). — Reagiert mit Kohlendioxyd, mit Chlorameisensäureäthylester und mit Kaliumcyanat analog dem α -Isomeren (HARRIES, A. 417, 151, 152, 160). Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff entsteht in äther. Lösung die niedrigerschmelzende, in alkoh. Lösung die höhererschmelzende Form der β - {[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure} (ORTHNER, A. 456 [1927], 250).

β - [1-Benzoyl - 4 - benzamino - 2.2.6 - trimethyl - piperidin] $C_{22}H_{26}O_2N_2 =$
 $H_2C \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$

$CH_3 \cdot \overset{\text{HC}}{\underset{\text{N}(\text{CO} \cdot C_6H_5)}{\text{C}}} \text{---} \text{NH} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$. B. Aus β - [4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge (HARRIES, A. 417, 157). — Krystalle mit 1 H₂O (aus Benzol). F: 210—211°. Das Krystallwasser entweicht nicht bei hoher Temperatur. Löst sich in 18 Tln. siedendem Benzol.

β - {[2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - carbamidsäure} $C_9H_{18}O_2N_2 =$
 $H_2C \cdot CH(NH \cdot CO_2H) \cdot CH_3$

$CH_3 \cdot \overset{\text{HC}}{\underset{\text{NH}}{\text{C}}} \text{---} \text{NH} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$. B. Das β - {[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-carbamidsäure} Salz des β - [4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins] (s. u.) entsteht aus β - [4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit Kohlendioxyd in Äther (HARRIES, A. 417, 152). — Salz des β - [4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins] $C_9H_{18}O_2N_2 + C_6H_5N_3$. Hygroskopischer Niederschlag. F: 92°. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther.

β - {[2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - carbamidsäure - äthylester} $C_{11}H_{22}O_2N_2 =$
 $H_2C \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$

$CH_3 \cdot \overset{\text{HC}}{\underset{\text{NH}}{\text{C}}} \text{---} \text{NH} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$. B. Das Hydrochlorid entsteht aus β - [4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in Äther (HARRIES, A. 417, 151). — Krystalle. F: 68°. Kp.: 151—152°. — $C_{11}H_{22}O_2N_2 + HCl$. Krystalle. F: 253° bis 254° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Essigester. — Pikrat $C_{11}H_{22}O_2N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 164—165°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

β - {[2.2.6 - Trimethyl - piperidyl - (4)] - harnstoff} $C_9H_{18}ON_2 =$
 $H_2C \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$

$CH_3 \cdot \overset{\text{HC}}{\underset{\text{NH}}{\text{C}}} \text{---} \text{NH} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$. B. Aus dem Hydrochlorid des β - [4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins] bei Einw. von Kaliumcyanat in Wasser und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (HARRIES, A. 417, 160). — Krystalle (aus Essigester). F: 170° bis 171°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Geht beim Erhitzen auf 240° in β - {N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} über. — $C_9H_{18}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser;

löst sich in 50 Tln. siedendem Alkohol. — Hydrobromid. Blättchen (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 200°. Leicht löslich in Wasser. — Hydrojodid. Krystalle (aus Alkohol). — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle. — Pikrat. Krystalle.

β -{N-Phenyl-N'-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} $C_{18}H_{23}ON_3 =$
 $H_2C \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2$
 $CH_3 \cdot HC \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_3$. B. Aus β -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] bei Einw. von Phenylisocyanat in Äther (HARRIES, A. 417, 158). — Krystalle (aus Essigester + Petroläther), Würfel mit $1 C_6H_6$ (aus Benzol). Schmilzt unscharf zwischen 130° und 138°.

β -{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} $C_{17}H_{24}ON_4 =$
 $[CH_3 \cdot HC \text{---} CH_2 \text{---} CH \cdot NH \text{---} CO \text{---} HN \cdot C(CH_3)_3 \cdot CH_3]_2$. B. Aus β -{[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-harnstoff} beim Erhitzen auf 240° (HARRIES, A. 417, 162). — Krystalle mit 1 H₂O (bei 105°) (aus Äther + Wasser). Schmilzt unscharf zwischen 155° und 160°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Krystalle (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure).

β -{N-Phenyl-N'-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoff} $C_{18}H_{23}N_3S =$
 $H_2C \cdot CH(NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2$
 $CH_3 \cdot HC \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_3$. B. Aus β -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] bei Einw. von Phenylämföl in Äther (HARRIES, A. 417, 160). — Krystalle (aus Benzol). F: 160° bis 161°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Würfel. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Krystalle.

β -{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoff} $C_{17}H_{24}N_4S =$
 $[CH_3 \cdot HC \text{---} CH_2 \text{---} CH \cdot NH \text{---} CS \text{---} HN \cdot C(CH_3)_3 \cdot CH_3]_2$. B. Das Hydrojodid entsteht aus niedrigerschmelzender sowie aus höherschmelzender β -{[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure} bei Einw. von Jod in verd. Alkohol (HARRIES, A. 417, 143; ORTHNER, A. 456 [1927], 250). — Krystalle (aus Essigester). F: 166—167° (H.; O.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther, Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol und Toluol (H.). — Acetat. Hygroskopische Nadeln (H.).

β -{[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure} $C_9H_{18}N_2S_2 =$
 $H_2C \cdot CH(NH \cdot CS_2H) \cdot CH_2$
 $CH_3 \cdot HC \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_3$ (S. 422). Existiert in zwei isomeren Formen (ORTHNER, A. 456 [1927], 230, 250; vgl. HARRIES, A. 417, 142).

a) Niedrigerschmelzende Form, a- β -[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure. B. Aus β -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in Äther (ORTHNER, A. 456 [1927], 250). — F: 183—184° (O.; vgl. HARRIES, A. 417, 142). — Geht beim Umlösen aus Wasser, Alkohol oder Acetonitril in b- β -[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure über (O.). Liefert beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol das Hydrojodid des β -{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoffs}.

β) Höherschmelzende Form, b- β -[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure. B. Aus β -[4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidin] beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol (ORTHNER, A. 456 [1927], 250). Aus a- β -[2.2.6-Trimethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure beim Umlösen aus Wasser, Alkohol oder Acetonitril (O.). — F: 197° (O.; vgl. HARRIES, A. 417, 142). — Liefert beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol das Hydrojodid des β -{N.N'-Bis-[2.2.6-trimethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoffs}.

3. Amine $C_9H_{20}N_2$.

1. 3-[β -Amino-butyl]-piperidin $C_9H_{20}N_2 =$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$
 $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$

3-[δ -Methylamino-butyl]-piperidin, Oktahydrometaniocotin $C_{10}H_{22}N_2 =$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$
 $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$ (S. 424). B. Aus 3-[δ -Methylamino-butyl]-pyridin durch Reduktion mit Natrium in Alkohol (MAASS, ZABLINSKI, B. 47, 1170).

2. 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin $C_9H_{20}N_2 =$
 $H_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2$
 $(CH_3)_3C \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_3$. B. Aus Triacetonamin-oxim (S. 273) durch Reduktion mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (HARRIES, A. 417, 118, 119). — Krystalle. F: 16—18°. Kp₇: 79°. — $C_9H_{20}N_2 + 2 HCl$.

Krystalle (aus Alkohol + Äther). Löslich in 8,5 Tln. siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_9H_{20}N_2 + 2HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther).

4 - Acetamino - 2.2.6.6 - tetramethyl - piperidin $C_{11}H_{22}ON_2 =$
 $H_3C \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2$
 $(CH_3)_2C \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_2$. B. Das Acetat (s. u.) entsteht aus 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin bei Einw. von Acetanhydrid (HARRIES, A. 417, 120. — Krystalle (aus Äther). F: 120°. Kp_{6-8} : 161—163°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Acetat. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 205°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

N.N' - Bis - [2.2.6.6 - tetramethyl - piperidyl - (4)] - thioharnstoff $C_{19}H_{38}N_4S =$
 $\left[\begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} CH_2 \text{---} CH \text{---} NH \\ | \\ HN \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \end{array} \right]_2 CS$. B. Das Hydrojodid entsteht aus niedrigersmelzender sowie aus höherschmelzender [2.2.6.6-Tetramethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure bei Einw. von Jod in verd. Alkohol (HARRIES, A. 417, 123; vgl. ORTHNER, A. 456 [1927], 251). — Tafeln (aus Alkohol). F: 170°; schwer löslich in Wasser und Äther; leicht löslich in Alkohol (H.). — Beständig gegen siedende Alkalien; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohrauf 130—140° erhält man 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin (H.). — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — Hydrojodid. Stäbchen oder Prismen. Schmilzt oberhalb 280° (H.). Löslich in Wasser.

[2.2.6.6 - Tetramethyl - piperidyl - (4)] - dithiocarbamidsäure $C_{10}H_{20}N_2S_2 =$
 $H_3C \cdot CH(NH \cdot CS_2H) \cdot CH_2$
 $(CH_3)_2C \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_2$. Existiert in zwei isomeren Formen; Deutung dieser Isomerie: ORTHNER, A. 456 [1927], 238; vgl. dagegen FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig-Wien 1933], S. 1153.

α) Niedrigersmelzende Form, a-[2.2.6.6-Tetramethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure. B. Aus 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin bei Einw. von 1 Mol Schwefelkohlenstoff in Äther (HARRIES, A. 417, 122; ORTHNER, A. 456 [1927], 251); bei Anwendung von weniger als 1 Mol Schwefelkohlenstoff entsteht das a-[2.2.6.6-tetramethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure Salz des 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidins (s. u.) (H.). — Krystalle. F: 180° (H.; O.). — Geht beim Erhitzen mit Wasser in die höherschmelzende Form über (H.; O.). Liefert beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol das Hydrojodid des N.N'-Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoffs (H.). — Salz des 4-Amino-2.2.6.6-tetramethyl-piperidins $C_{10}H_{20}N_2S_2 + C_9H_{20}N_2$. Krystalle. F: 164° (H.).

β) Höherschmelzende Form, b-[2.2.6.6-Tetramethyl-piperidyl-(4)]-dithiocarbamidsäure. B. Aus der niedrigersmelzenden Form durch Erhitzen in Wasser (HARRIES, A. 417, 123; ORTHNER, A. 456 [1927], 251). — Krystalle. F: 205° (H.; O.). — Liefert beim Behandeln mit Jod in verd. Alkohol das Hydrojodid des N.N'-Bis-[2.2.6.6-tetramethyl-piperidyl-(4)]-thioharnstoffs (H.; O.).

4. 4 - Amino - 2.2 - dimethyl - 6 - isobutyl - piperidin $C_{11}H_{24}N_2 =$

$H_3C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2$
 $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_2$ (S. 425). B. {Bei der Reduktion von 2.2-Dimethyl-6-isobutyl-piperidon-(4)-oxim ... (HARRIES, D.R.P. 99004; C. 1898 II, 1190; *Frdl.* 5, 783); A. 417, 129). — $C_{11}H_{24}N_2 + 2HCl$. Hygroskopische Flocken (aus Alkohol + Äther). 1 g löst sich in 2,6 g siedendem Alkohol. — Hydrobromid. Krystalle. Leicht löslich in Alkohol.

4 - Acetamino - 2.2 - dimethyl - 6 - isobutyl - piperidin $C_{13}H_{26}ON_2 =$
 $H_3C \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2$
 $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_2$. B. Aus 4-Amino-2.2-dimethyl-6-isobutyl-piperidin bei Einw. von Acetanhydrid und Zersetzung des entstandenen Acetats (HARRIES, A. 417, 130). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 143—144°.

2. Monoamine $C_nH_{2n-2}N_2$.

2.2.3-Trimethyl-5-[α-amino-isopropyl]-pyrrolenin oder 5-Amino-2.2.3.5.6-pentamethyl-2.5-dihydro-pyridin $C_{10}H_{18}N_2 =$

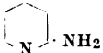

$HC \equiv C \cdot CH_2$ oder $(H_3N)(CH_3)C \cdot CH : C \cdot CH_3$
 $H_2N \cdot C(CH_3)_2 \cdot C : N \cdot C(CH_3)_2$ oder $CH_3 \cdot C : N \cdot C(CH_3)_2$. B. Neben 2.2.3.5.5.6-Hexamethyl-2.5-dihydro-pyrazin aus 2-Amino-2-methyl-butanon-(3) beim Behandeln mit überschüssiger Kalilauge (GABRIEL, B. 44, 68). — Flüssig. — $C_{10}H_{18}N_2 + 2HCl + H_2O$. Krystalle (aus

20%iger Salzsäure aus Alkohol). F: 171—172°. — Chloraurat. Nadeln. — $C_{10}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. Ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Ziemlich leicht löslich. — Pikrat. Nadeln. F: 198°.

Benzoylderivat $C_{17}H_{22}ON_2 = NC_{10}H_{16} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 105° (GABRIEL, B. 44, 69).

3. Monoamine $C_nH_{2n-4}N_2$.

1. Amine $C_5H_6N_2$.

1. **2-Amino-pyridin**, α -**Pyridylamin** bezw. **α -Pyridin-imid** $C_5H_6N_2$, Formel I bezw. II (S. 428). B. I.  II.  Durch 60-stdg. Kochen von N- α -Pyridyl-urethan mit konz. Salzsäure (H. MEYER, MALLY, M. 33, 398). Entsteht neben 4-Amino-pyridin und 2,6-Diamino-pyridin beim Erhitzen von Pyridin mit Natriumamid in Toluol auf 120—150° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Z. 46, 1224; C. 1915 I, 1065). — Tafeln (aus Ligroin). F: 57,5°; Kp: 204°; Kp₂₀: 104—106° (TSCH., S.). Fluoreszenzspektrum und ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, Ph. Ch. 74, 59. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: TROPSCH, M. 35, 777. Elektrolytische Dissoziationskonstante k (aus der Leitfähigkeit der wäßr. Lösung berechnet) bei 25°: $1,4 \times 10^{-7}$ (TR.). — Geht bei Einw. von Salpeterschwefelsäure in der Kälte in 2-Nitramino-pyridin (S. 702) über; ohne Kühlung erhält man ein Gemisch von 3-Nitro-2-amino-pyridin und 5-Nitro-2-amino-pyridin (TSCHITSCHIBABIN, RASORENOW, Z. 47, 1290; C. 1916 II, 15; vgl. TSCH., Z. 46, 1239; C. 1915 I, 1066). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180° 6-Amino-pyridin-sulfonsäure-(3) (TSCH., TJASHELOWA, Z. 50, 495; C. 1923 III, 1021). Liefert beim Behandeln mit Benzoldiazoniumsalzen und Natriumdicarbonat 2-Benzoldiazoamino-pyridin (S. 703) (TSCH., S.). 2-Amino-pyridin liefert beim Erhitzen mit salzsaurem 2-Amino-pyridin auf 240—250° (TSCHITSCHIBABIN, WOROBJEW, Z. 50, 521; C. 1923 III, 1022) oder beim Erhitzen mit 2-Chlor-pyridin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 200° (TSCH., S.) oder in Gegenwart von Bariumoxyd auf 200—220° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, J. pr. [2] 93, 392) Di- α -pyridyl-amin. — Pharmakologische Wirkung: PITINI, C. 1917 I, 893. — $C_5H_6N_2 + HCl + 2H_2O$. F: ca. 86°; verliert den Chlorwasserstoff teilweise bei 105° (TSCH., W.).

2-Methylamino-pyridin $C_6H_8N_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. B. Neben 2-Dimethylamino-pyridin beim Erhitzen von Pyridin mit Natriumamid und Methyljodid in Xylol oder Toluol auf 120—150° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Z. 46, 1231; C. 1915 I, 1065). — Pikrat $C_6H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 190°.

2-Dimethylamino-pyridin $C_7H_{10}N_2 = NC_5H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. Neben 2-Methylamino-pyridin beim Erhitzen von Pyridin mit Natriumamid und Methyljodid in Xylol oder Toluol auf 120—150° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Z. 46, 1231; C. 1915 I, 1065). — Kp: 196°. — Pikrat $C_7H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln. F: 182°.

2-Anilino-pyridin $C_{11}H_{10}N_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (S. 429). B. Beim Erhitzen von Anilin-natrium mit Pyridin auf 250° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, Z. 46, 1234; C. 1915 I, 1065). Entsteht neben 2-Diphenylamino-pyridin beim Kochen von 2-Amino-pyridin mit Brombenzol oder Jodbenzol, Kaliumcarbonat und Kupferpulver (TSCH., Z. 50, 499; C. 1923 III, 1021). — Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 108° (TSCH., S.; TSCH.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt auf Zusatz von Salpetersäure eine blaßgelbe Färbung (TSCH., S.). — Pikrat. F: 222° (TSCH.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton.

2-Diphenylamino-pyridin $C_{17}H_{14}N_2 = NC_5H_4 \cdot N(C_6H_5)_2$. B. Neben 2-Anilino-pyridin beim Kochen von 2-Amino-pyridin mit Brombenzol oder Jodbenzol, Kaliumcarbonat und Kupferpulver (TSCHITSCHIBABIN, Z. 50, 501; C. 1923 III, 1021). — Krystalle. F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und verd. Säuren. — Pikrat. F: 174°. Löslich in heißem Aceton und heißem Alkohol.

2-[2-Oxy-anilino]-pyridin $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-phenol und 2-Chlor-pyridin im Rohr auf 205° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, J. pr. [2] 93, 395). Aus 2-o-Anisidino-pyridin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 195° (ST., D.). — Gelbe Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 87—89°.

2-o-Anisidino-pyridin $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (S. 429). B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Chlor-pyridin und o-Anisidin mit Bariumoxyd im Rohr auf 210° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, J. pr. [2] 93, 396). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92°. Flüchtig mit überhitztem Wasserdampf. — $C_{12}H_{12}ON_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 175°.

2-[N-Methyl-2-oxy-anilino]-pyridin $C_{12}H_{11}ON_2 = NC_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[N-Methyl-o-anisidino]-pyridin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] 93, 398). Beim Erhitzen von 2-Chlor-pyridin mit 2-Methylamino-phenol und Bariumoxyd im Rohr auf 205° (St., D.). — Prismen (aus Ligroin). *F:* 153° .

2-[N-Methyl-o-anisidino]-pyridin $C_{13}H_{14}ON_2 = NC_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Methyl-o-anisidin und 2-Chlor-pyridin mit Bariumoxyd im Rohr auf 250° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] 93, 398). — Krystalle. *F:* 30° . Flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{14}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F:* 143° .

N,N'-[β,β -Trichlor-äthyliden]-bis- α -pyridylamin, „Chloral-di- α -pyridylamin“ $C_{12}H_{11}N_4Cl_3 = (NC_5H_4 \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$. *B.* Aus 2-Amino-pyridin und Chloral auf dem Wasserbad (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] 93, 391). — Nadelchen (aus Ligroin). *F:* 160° .

N,N'-Benzal-bis- α -pyridylamin $C_{17}H_{16}N_4 = (NC_5H_4 \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-pyridin mit Benzaldehyd und etwas absolutem Alkohol (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] 93, 392). — Nadelchen (aus Ligroin). *F:* 105 — 106° . Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, Äther und Wasser.

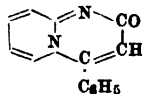
2-Salicylalaminopyridin $C_{12}H_{10}ON_2 = NC_5H_4 \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (*S.* 429). Krystalle (aus Petroläther) (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] 93, 392).

2-Acetaminopyridin $C_8H_8ON_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (*S.* 429). Pharmakologische Wirkung: PITINI, *C.* 1917 I, 893.

α -Pyridyl-carbaminsäure-äthylester, α -Pyridyl-urethan $C_8H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S.* 429). *B.* Beim Kochen von Picolinsäure-azid mit Alkohol (H. MEYER, MALLY, *M.* 33, 398). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F:* 102 — 103° . — Liefert bei 60-stündigem Kochen mit rauchender Salzsäure 2-Amino-pyridin.

Acetessigsäure- α -pyridyl-amid $C_9H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-pyridin und Acetessigester im Rohr auf 120 — 125° (PALAZZO, TAMBURINI, *R. A. L.* [5] 20 I, 41). — Nadeln (aus Petroläther + Benzol). *F:* 113° . Schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzoylessigsäure- α -pyridyl-amid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-pyridin und Benzoylessigester im Rohr auf 120 — 125° (PALAZZO, TAMBURINI, *R. A. L.* [5] 20 I, 42). — Nadeln (aus Petroläther + Benzol). *F:* 110° (P., T.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3572) (P., T.; vgl. SEIDE, *B.* 58 [1925], 353). — Die alkoh. Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung (P., T.).

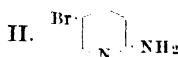
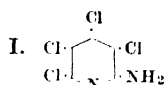


Di- α -pyridyl-amin $C_{10}H_8N_2 = (NC_5H_4)_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol Pyridin mit 1 Mol Natriumamid (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, *Ж.* 46, 1235; *C.* 1915 I, 1065). Aus äquimolekularen Mengen von 2-Amino-pyridin und salzsaurem 2-Amino-pyridin bei 240 — 250° (TSCH., WOROBJEW, *Ж.* 50, 521; *C.* 1923 III, 1022). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-pyridin und 2-Chlor-pyridin mit Bariumoxyd im Rohr auf 200 — 220° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] 93, 392) oder mit Zinkchlorid auf 200° (TSCH., S.). — Krystallisiert aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 95° , aus Äther in Nadeln vom Schmelzpunkt 84° (TSCH., PREOBRAZHENSKY, *B.* 61 [1928], 200; *Ж.* 60 [1928], 642; vgl. a. St., D.; TSCH., S.; TSCH., W.). Leicht löslich in Ligroin, Alkohol und Äther (TSCH., S.), löslich in heißem Wasser und Benzol (TSCH., W.). Ist schwer flüchtig mit Wasserdampf (St., D.). — $C_{10}H_8N_2 + HCl$. Wasserfreie Nadeln (aus alkoh. Salzsäure + Äther) (St., D.); krystallisiert aus 95% igem Alkohol mit $3H_2O$ (TSCH., W.). *F:* 115° (St., D.), 115 — 116° (TSCH., W.). Leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol (TSCH., W.). — $C_{10}H_8N_2 + H_2SO_4$. *F:* 248° ; löslich in Wasser und heißem Alkohol (TSCH., W.). — $C_{10}H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. *F:* 245° (St., D.). — $C_{10}H_8N_2 + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). *F:* 206° ; zerfällt beim Kochen mit Wasser (St., D.). — $2C_{10}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Ockergelbe Nadeln. *F:* 160° (Zers.) (St., D.). — Pikrat $C_{10}H_8N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F:* 225° (St., D.; TSCH., W.).

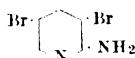
2-[2-Methoxy-phenylnitrosamino]-pyridin $C_{12}H_{11}O_2N_2 = NC_5H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-o-Anisidino-pyridin und Natriumnitrit in Essigsäure (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] 93, 396). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 121° . Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-pyridin $C_5H_2N_2Cl_4$.

Formel I (S. 431). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, Soc. 103, 2291.

**5-Brom-2-amino-pyridin** $C_5H_5N_2Br$, Formel II

(S. 431). B. Entsteht neben 3.5-Dibrom-2-amino-pyridin beim Behandeln von 2-Amino-pyridin mit 1,5 Mol Brom in 20%iger Schwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, *Ж.* 50, 484; C. 1923 III, 1021). — Ist in Alkohol, Äther und Petroliäther viel schwerer löslich als 3.5-Dibrom-2-amino-pyridin. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (I): 1,4) 5-Brom-2-nitramino-pyridin (S. 702). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 257° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

3.5-Dibrom-2-amino-pyridin $C_5H_4N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel

(S. 431). B. Entsteht neben 5-Brom-2-amino-pyridin beim Behandeln von 2-Amino-pyridin mit 1,5 Mol Brom in 20%iger Schwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, *Ж.* 50, 484, 491; C. 1923 III, 1021). Aus 2.3.5-Tribrom-pyridin und konz. Ammoniak im Rohr bei 180—200° (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] 93, 373). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105° (F., CH.; TSCH., Tj.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, schwer in Wasser; leicht löslich in Säuren (F., CH.). Ist flüchtig mit Wasserdampf (F., CH.). — $C_5H_4N_2Br_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 193°; leicht löslich in Wasser (F., CH.). — $C_5H_4N_2Br_2 + HCl + AuCl_3$. Rotgelbes krystallinisches Pulver. F: 212° (F., CH.). — $2C_5H_4N_2Br_2 + HgCl_2$. Nadeln. F: 174° (F., CH.). — $2C_5H_4N_2Br_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Wird bei 285° dunkel, zersetzt sich bei 315° (F., CH.). — Pikrat $C_5H_4N_2Br_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 228°; sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (F., CH.).

3.5-Dibrom-2-salicylalamino-pyridin $C_{12}H_8ON_2Br_2 = NC_5H_3Br_2N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B.

Aus 3.5-Dibrom-2-amino-pyridin und Salicylaldehyd auf dem Wasserbad (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] 93, 375). — Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 162°.

3.5-Dibrom-2-acetamino-pyridin $C_7H_6ON_2Br_2 = NC_5H_3Br_2N:NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus

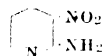
3.5-Dibrom-2-amino-pyridin und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] 93, 374). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 102°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

3.5-Dibrom-2-benzamino-pyridin $C_{12}H_8ON_2Br_2 = NC_5H_3Br_2N:NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus

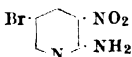
3.5-Dibrom-2-amino-pyridin und Benzoylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad (O. FISCHER, CHUR, *J. pr.* [2] 93, 375). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142—143°.

3-Nitro-2-amino-pyridin $C_5H_5O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Ent-

steht neben 5-Nitro-2-amino-pyridin beim Behandeln von 2-Amino-pyridin mit Salpeterschwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 46, 1243; C. 1915 I, 1066) oder beim Erwärmen von 2-Nitramino-pyridin (S. 702) mit konz. Schwefelsäure (TSCH., RASORENOW, *Ж.* 47, 1293; C. 1916 II, 15). — Gelbe Nadeln. F: 162°; etwas leichter löslich in Wasser als 5-Nitro-2-amino-pyridin; leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien; ist flüchtig mit Wasserdampf (TSCH.). — Verhalten gegen verschiedene Reduktionsmittel: TSCH., BYLINKIN, *Ж.* 50, 476; C. 1923 III, 1020. Liefert beim Diazotieren in verd. Schwefelsäure und nachfolgenden Kochen der Diazoniumsalz-Lösung 3-Nitro-2-oxy-pyridin, beim Diazotieren in rauchender Salzsäure 2-Chlor-3-nitro-pyridin (TSCH., B.). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung entsteht (nicht näher beschriebenes) 3-Nitro-2-nitramino-pyridin (TSCH., R.).

**5-Nitro-2-amino-pyridin** $C_5H_5O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. $O_2N \cdot$

Entsteht neben 3-Nitro-2-amino-pyridin beim Behandeln von 2-Amino-pyridin mit Salpeterschwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 46, 1240; C. 1915 I, 1066) oder beim Erwärmen von 2-Nitramino-pyridin mit konz. Schwefelsäure (TSCH., RASORENOW, *Ж.* 47, 1293; C. 1916 II, 15). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 188°; schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Ligroin, Äther und Benzol; löslich in Säuren (TSCH.). — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und wäbrig-alkoholischer Kalilauge 2.5-Diamino-pyridin (TSCH.). Gibt beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung 5-Nitro-2-oxy-pyridin (TSCH.), beim Diazotieren in rauchender Salzsäure 6-Chlor-3-nitro-pyridin (TSCH., BYLINKIN, *Ж.* 50, 477; C. 1923 III, 1020). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung entsteht 5-Nitro-2-nitramino-pyridin (TSCH., R.).

**5-Brom-3-nitro-2-amino-pyridin** $C_5H_4O_2N_3Br$, s. nebenstehende

Formel. B. Beim Behandeln von 5-Brom-2-nitramino-pyridin mit konz. Schwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, *Ж.* 50, 490; C. 1923 III, 1021). Aus 3-Nitro-2-amino-pyridin und Brom in 20%iger Schwefelsäure (TSCH., *Ж.* 50, 494; C. 1923 III, 1021). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (TSCH., Tj.; TSCH.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und verd. Säuren (TSCH., Tj.).

3-Brom-5-nitro-2-amino-pyridin $C_5H_4O_2N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-pyridin und Brom in 20%iger Schwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 50, 493; *C.* 1923 III, 1021). — Gelbe, lichtempfindliche Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). *F.*: 215° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Benzol, löslich in heißem Aceton und Amylacetat.

3,5-Dinitro-2-amino-pyridin $C_5H_4O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-2-nitramino-pyridin mit konz. Schwefelsäure auf 150° (TSCHITSCHIBABIN, RASORENOW, *Ж.* 47, 1293; *C.* 1916 II, 15). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 191—192°. Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in verd. Alkalilauge.

2. 3-Amino-pyridin, β -Pyridylamin $C_5H_6N_2$, s. nebenstehende Formel (*S.* 431). *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-pyridin mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (FRIEDL, *B.* 45, 429). — Elektrische Leitfähigkeit wäbr. Lösungen bei 25°: TROPSCH, *M.* 35, 777. Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* (aus der Leitfähigkeit der wäbr. Lösung berechnet) bei 25°: $3,9 \times 10^{-8}$ (T.).

Acetessigsäure- β -pyridyl-amid $C_9H_{10}O_2N_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 3-Amino-pyridin und Acetessigester im Rohr auf 115—120° (PALAZZO, MAROGNA, *R. A. L.* [5] 21 II, 516; *G.* 43 I, 48). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 134—135°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in Mineralsäuren und Alkalilauge. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine rotviolette Färbung.

Benzoylessigsäure- β -pyridyl-amid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 3-Amino-pyridin und Benzoylessigester im Rohr auf 115—120° (PALAZZO, MAROGNA, *R. A. L.* [5] 21 II, 517; *G.* 43 I, 49). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). *F.*: 100—101°. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine rotviolette Färbung.

6-Chlor-3-amino-pyridin $C_5H_5N_2Cl$, s. nebenstehende Formel (*S.* 432). *B.* Beim Erwärmen von 6-Chlor-3-nitro-pyridin mit Zinnchlorür und Salzsäure auf 80° (TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, *Ж.* 50, 478; *C.* 1923 III, 1020). — Krystalle (aus Äther). *F.*: 83°. — Die Diazoverbindung liefert mit α - und β -Naphthol rote Verbindungen.

3. 4-Amino-pyridin, γ -Pyridylamin bzw. γ -Pyridonimid $C_5H_6N_2$, Formel I bzw. II (*S.* 433). *B.* Entsteht neben 2-Amino-pyridin und 2,6-Diamino-pyridin beim Erhitzen von Pyridin mit Natriumamid in Toluol auf 120—150° (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, *Ж.* 46, 1225; *C.* 1915 I, 1065; TSCH., *Ж.* 47, 837; *C.* 1916 I, 1032). Durch Erhitzen von 4-Chlor-pyridin mit Zinkchlorid-Ammoniak im Rohr auf 220—230° (EMMERT, DORN, *B.* 48, 691). — *F.*: 158° (E., D.). Elektrische Leitfähigkeit wäbr. Lösungen bei 25°: TROPSCH, *M.* 35, 778. Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* (aus der Leitfähigkeit der wäbr. Lösung berechnet) bei 25°: $1,3 \times 10^{-5}$ (T.). — Liefert beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol (E., D.; KOENIGS, NEUMANN, *B.* 48, 961) oder bei der elektrolytischen Reduktion in 20%iger Schwefelsäure an einer Blei-Kathode (E., D.) 4-Amino-piperidin neben Piperidin und Ammoniak; bei Verwendung einer Quecksilber- oder Cadmium-Kathode erhält man fast ausschließlich Piperidin und Ammoniak (E., D.). — $2C_5H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag. Unlöslich in Wasser (TSCH.).

2,6-Dichlor-4-amino-pyridin $C_5H_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2,6-Dichlor-4-carbäthoxyamino-pyridin mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (MEYER, v. BECK, *M.* 36, 739). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 176°. Sublimiert unzerstört. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Ammoniak. — Gibt beim Erhitzen mit p-Toluolsulfamid, Soda und Kupferpulver auf 180—190° 4-Amino-2,6-bis-p-toluolsulfamino-pyridin.

2,6-Dichlor-4-carbäthoxyamino-pyridin, [2,6-Dichlor-pyridyl-(4)]-urethan $C_9H_8O_2N_2Cl_2 = NC_5H_3Cl_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2,6-Dichlor-isonicotinsäure-azid mit Alkohol (MEYER, v. BECK, *M.* 36, 738). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 132°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Benzol, schwer löslich in heißem Wasser.

3,5-Dichlor-4-amino-pyridin $C_5H_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3,4,5-Trichlor-pyridin mit wäbrig-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° (SELL, *Soc.* 99, 1683). Aus 3,5-Dichlor-4-amino-picolinsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (S.). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 161° (unkorr.).

2. 6-Amino-2-methyl-pyridin, α' -Amino- α -picolin $C_6H_8N_2$.

s. nebenstehende Formel. **B.** Beim Erhitzen von α -Picolin mit Natriumamid $H_2N \cdot \text{Pyridin} \cdot CH_3$ in Toluol auf 150° (Tschitschibabin, Seide, *Ж.* **46**, 1226; *C.* **1915 I**, 1065) oder in Petroleum auf $125\text{--}130^\circ$ (Seide, *Ж.* **50**, 536; *C.* **1923 III**, 1022). — F: 40° (S.). Kp: $208\text{--}209^\circ$ (Tsch., S.). Sehr leicht löslich in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin (S.). Sehr hygroskopisch (Tsch., S.; S.). — Entwickelt bei der Einw. von salpetriger Säure Stickstoff, ohne eine Diazoniumverbindung zu bilden (S.). — $C_6H_8N_2 + HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (S.). — $C_6H_8N_2 + HBr$. F: $149\text{--}150^\circ$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther (S.). — $C_6H_8N_2 + HI$. Gelblich. F: 162° . Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (S.). — $2C_6H_8N_2 + H_2SO_4$. Löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther (S.). — $C_6H_8N_2 + HNO_3$. F: 168° . Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther (S.). — $2C_6H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orange. F: 209° ; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in heißem Wasser (S.). — Pikrat $C_6H_8N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelb. F: 202° ; schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äthylacetat (S.).

6-Methylamino-2-methyl-pyridin $C_7H_{10}N_2 = NC_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. **B.** Entsteht neben 6-Amino-2-methyl-pyridin und 6-Dimethylamino-2-methyl-pyridin beim Erhitzen von α -Picolin mit Natriumamid und Methyljodid in Toluol oder Xylol auf 130° (Tschitschibabin, Seide, *Ж.* **46**, 1230; *C.* **1915 I**, 1065). — $2C_7H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Prismen. F: $178\text{--}179^\circ$. Löslich in Wasser.

6-Dimethylamino-2-methyl-pyridin $C_8H_{12}N_2 = NC_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. **B.** Entsteht neben 6-Amino-2-methyl-pyridin und 6-Methylamino-2-methyl-pyridin beim Erhitzen von α -Picolin mit Natriumamid und Methyljodid in Toluol oder Xylol auf 130° (Tschitschibabin, Seide, *Ж.* **46**, 1227; *C.* **1915 I**, 1065). Beim Erhitzen von 6-Amino-2-methyl-pyridin mit Methyljodid, Magnesiumoxyd und Wasser im Rohr (Tsch., S.). — Farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Kp: $198\text{--}200^\circ$. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser. — $2C_8H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. F: 190° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_8H_{12}N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 153° . Sehr schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Aceton und Alkohol.

6-Acetamino-2-methyl-pyridin $C_8H_{10}ON_2 = NC_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. **B.** Aus 6-Amino-2-methyl-pyridin und Essigsäureanhydrid in Benzol (Seide, *Ж.* **50**, 538; *C.* **1923 III**, 1022). — F: 90° . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin.

6-Benzamino-2-methyl-pyridin $C_{13}H_{12}ON_2 = NC_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. **B.** Aus 6-Amino-2-methyl-pyridin und Benzoylchlorid (Seide, *Ж.* **50**, 539; *C.* **1923 III**, 1022). — F: 90° . Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

3-Nitro-6-amino-2-methyl-pyridin $C_6H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel.

B. Entsteht neben 5-Nitro-6-amino-2-methyl-pyridin beim Erwärmen von 6-Nitramino-2-methyl-pyridin mit konz. Schwefelsäure auf 60° (Seide, *Ж.* **50**, 542; *C.* **1923 III**, 1022). — Gelb. F: 188° . Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther, Ligroin und Benzol. Die Lösungen in starken Säuren sind farblos, die Lösungen in verd. Säuren gelb.

5-Nitro-6-amino-2-methyl-pyridin $C_6H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel.

B. Entsteht neben 3-Nitro-6-amino-2-methyl-pyridin beim Erwärmen von 6-Nitramino-2-methyl-pyridin mit konz. Schwefelsäure auf 60° (Seide, *Ж.* **50**, 542; *C.* **1923 III**, 1022). — Hellgelb. F: 141° . Flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Ligroin und Benzol; unlöslich in Alkaliläugen. Stark saure Lösungen sind farblos und werden beim Verdünnen mit Wasser gelb.

3. 4-Amino-2,6-dimethyl-pyridin $C_7H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel

(S. 435). **B.** Durch 22-stdg. Erhitzen von 2,6-Dimethyl-pyridin mit Natriumamid und Toluol auf $135\text{--}175^\circ$ (Tschitschibabin, *Ж.* **47**, 836; *C.* **1916 I**, 1032). — Nadeln (aus Benzol). F: 186° .


4. 3-[δ -Amino-butyl]-pyridin $C_9H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

3-[δ -Methylamino-butyl]-pyridin, Dihydro-metanicotin $C_{10}H_{16}N_2 = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ (S. 437). **B.** Beim Erhitzen von Metanicotin (S. 634) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Rohr auf 180° und schließlich auf $250\text{--}260^\circ$,

neben 3-Butyl-pyridin (MAASS, ZABLINSKI, *B.* 47, 1168). — Öl. Kp: 260—262°. D₄²⁰: 0,9590. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-[δ-Methylamino-butyl]-piperidin. — C₁₀H₁₆N₂ + 2 HCl. Zähes Öl. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — C₁₀H₁₆N₂ + 2 HCl + 2 AuCl₃. Krystalle (aus Wasser). F: 138°. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. — C₁₀H₁₆N₂ + 2 HCl + PtCl₄. Krystallpulver. F: 197°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther.

4. Monoamine C_nH_{2n-6}N₂.

1. Amine C₉H₁₂N₂.

1. **3-[δ-Amino-α-butenyl]-pyridin** C₉H₁₂N₂, s. neben-  ·CH:CH·CH₂·CH₂·NH₂ stehende Formel.

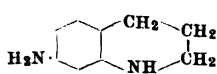
3-[δ-Methylamino-α-butenyl]-pyridin, Metanicotin C₁₀H₁₄N₂ = NC₅H₄·CH:CH·CH₂·CH₂·NH·CH₃ (*S.* 438). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Rohr auf 180° und schließlich auf 250—260° Dihydro-metanicotin (*S.* 633) und 3-Butyl-pyridin (MAASS, ZABLINSKI, *B.* 47, 1168, 1171).

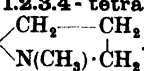
3-[δ-(Methyl-benzoyl-amino)-α-butenyl]-pyridin, N-Benzoyl-metanicotin C₁₇H₁₈ON₂ = NC₅H₄·CH:CH·CH₂·CH₂·N(CH₃)·CO·C₆H₅ (*S.* 438). F: 82° (MAASS, ZABLINSKI, *B.* 47, 1166). — Liefert bei der Oxydation mit Ozon in 15%iger Salzsäure β-Pyridinaldehyd (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* 410, 115).

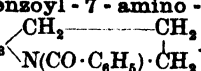
3-[δ-(α-Methyl-ω-phenyl-ureido)-α-butenyl]-pyridin, N-Anilinoformyl-metanicotin C₁₇H₁₉ON₃ = NC₅H₄·CH:CH·CH₂·CH₂·N(CH₃)·CO·NH·C₆H₅. *B.* Aus Metanicotin und Phenylisocyanat in Äther (MAASS, ZABLINSKI, *B.* 47, 1166). — Krystalle (aus Alkohol). F: 108°. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform und Aceton.

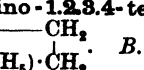
3-[δ-(α-Methyl-ω-phenyl-thioureido)-α-butenyl]-pyridin, N-Anilinothioformyl-metanicotin C₁₇H₁₉N₃S = NC₅H₄·CH:CH·CH₂·CH₂·N(CH₃)·CS·NH·C₆H₅. *B.* Aus Metanicotin und Phenylsenföl in Äther (M., Z., *B.* 47, 1167). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, sehr leicht in Aceton.

3-[δ-Methylnitrosamino-α-butenyl]-pyridin, N-Nitroso-metanicotin C₁₀H₁₃ON₃ = NC₅H₄·CH:CH·CH₂·CH₂·N(CH₃)·NO. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Metanicotin mit verd. Salpetersäure und einer Spur Salzsäure (M., Z., *B.* 47, 1167). — Krystalle (aus Äther). F: 116°. Ziemlich schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. — Zersetzt sich beim Trocknen im Exsiccator. — C₁₀H₁₃ON₃ + 2 HCl + PtCl₄. Krystalle (aus Alkohol). F: 201°.

2. **7-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** C₉H₁₂N₂, s. neben-  stehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 7-Nitro-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin oder 7-Amino-chinolin mit Zinn und Salzsäure (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* 46, 3177). — F: 60°. Kp₁₅: 195°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich in Äther. — Färbt sich an der Luft grünlichgelb. — C₉H₁₂N₂ + 2 HCl. F: 240°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

1-Methyl-7-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 7-Acetamino-kairolin C₁₃H₁₈ON₂ = CH₃·CO·NH·C₆H₃ . *B.* Aus 7-Amino-kairolin und Essigsäureanhydrid (v. B., G., R., *B.* 46, 3179). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114°.

1-Benzoyl-7-amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin C₁₆H₁₆ON₂ = H₂N·C₆H₃ . *B.* Aus 1-Benzoyl-7-nitro-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Zimmertemperatur (v. BRAUN, *B.* 47, 498). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 133°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Hydrochlorid. F: 158—159°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

1-Benzoyl-7-salicylalamin-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin C₂₃H₂₀O₂N₂ = HO·C₆H₄·CH:CH·N·C₆H₃ . *B.* Aus 1-Benzoyl-7-amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Salicylaldehyd (v. B., *B.* 47, 498). — Gelb. F: 119°.

1-Benzoyl-7-benzamino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{23}H_{20}O_2N_2 =$

$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} CH_2 & \text{---} & CH_2 \\ & \diagdown & / \\ & N(CO \cdot C_6H_5) & \\ & / & \diagdown \\ CH_2 & & CH_2 \end{smallmatrix}$. B. Aus 7-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Benzoylchlorid (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, B. 46, 3178). — F: 233°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120–140° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser 1³-Chlor-2.4-bis-benzamino-1-propyl-benzol.

1-Cyan-7-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{15}H_{13}ON_3 =$

$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} CH_2 & \text{---} & CH_2 \\ & \diagdown & / \\ & N(CN) & \\ & / & \diagdown \\ CH_2 & & CH_2 \end{smallmatrix}$. B. Beim Eintragen von Bromcyan in geschmolzenes 7-Acetamino-kairolin (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, B. 46, 3179). — Krystalle (aus Äther). F: 152°. Schwer löslich in Äther.

1-Benzoyl-7-[ω-phenyl-thioureido]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{23}H_{21}ON_3S =$

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} CH_2 & \text{---} & CH_2 \\ & \diagdown & / \\ & N(CO \cdot C_6H_5) & \\ & / & \diagdown \\ CH_2 & & CH_2 \end{smallmatrix}$. B. Aus 1-Benzoyl-7-amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Phenylsenföhl (v. BRAUN, B. 47, 498). — Blättchen (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol.

3. 6-Amino-2-methyl-2.3-dihydro-indol, 6-Amino-

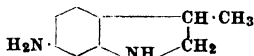
2-methyl-indolin $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 6-Nitro-2-methyl-indolin oder 1-Benzoyl-6-nitro-2-methyl-indolin mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, B. 47, 500). — Öl. K_{P17} : 182–184°. — $C_9H_{12}N_2 + 2HCl$. F: 235–238°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 127°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

1-Benzoyl-6-amino-2-methyl-indolin $C_{16}H_{16}ON_2 =$

$H_2N \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \\ N(CO \cdot C_6H_5) \\ / \\ CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. B. Bei vorsichtiger Reduktion von 1-Benzoyl-6-nitro-2-methyl-indolin mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (v. B., B. 47, 500). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 150°. — Hydrochlorid. F: 237°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

4. 6-Amino-3-methyl-2.3-dihydro-indol, 6-Amino-

3-methyl-indolin $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 6-Nitro-3-methyl-indolin (v. BRAUN, B. 47, 502). — Öl. Im Vakuum unzerlegt destillierbar. — $C_9H_{12}N_2 + 2HCl$. F: 265°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 146°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

1-Benzoyl-6-amino-3-methyl-indolin $C_{16}H_{16}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \\ \diagdown \\ N(CO \cdot C_6H_5) \\ / \\ CH_2 \end{smallmatrix}$. B.

Durch vorsichtige Reduktion von 1-Benzoyl-6-nitro-3-methyl-indolin (v. B., B. 47, 502). — Krystalle (aus Alkohol). F: 167°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 218°.

1-Benzoyl-6-salicylalamino-3-methyl-indolin $C_{23}H_{20}O_2N_2 =$

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \\ \diagdown \\ N(CO \cdot C_6H_5) \\ / \\ CH_2 \end{smallmatrix}$. B. Aus 1-Benzoyl-6-amino-3-methyl-indolin und Salicylaldehyd (v. B., B. 47, 502). — Gelb. F: 151°.

1-Benzoyl-6-ureido-3-methyl-indolin $C_{17}H_{17}O_2N_3 =$

$H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \\ \diagdown \\ N(CO \cdot C_6H_5) \\ / \\ CH_2 \end{smallmatrix}$. B. Aus salzsaurem 1-Benzoyl-6-amino-3-methyl-indolin und Kaliumcyanat (v. B., B. 47, 503). — Schmilzt unscharf bei 134°. Leicht löslich in Alkohol.

2. 4-Amino-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin $C_{13}H_{20}N_2 =$

$H_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. B. Aus Benzaldiacetonamin-oxim (Ergw. Bd. XX/XXII, S. 295) bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol (HARRIES, A. 417, 133). — Tafeln (aus Petroläther). Erweicht bei 60°, hat keinen scharfen Schmelzpunkt. K_{P26} : 183°. Löslich in Alkohol, Petroläther, Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser. — $C_{13}H_{20}N_2 + 2HBr$. Prismen mit 3 H_2O (aus Alkohol). Der Schmelzpunkt der krystallwasserhaltigen Verbindung liegt bei 75°, der der wasserfreien Verbindung ist sehr hoch.

5. Monoamine $C_nH_{2n-8}N_2$.1. Amine $C_8H_8N_2$.

1. **2-Amino-indol** $C_8H_8N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \rangle C \cdot NH_2$ ist desmotrop mit 2-Imino-indolin. S. 290.

2-Anilino-indol $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \rangle C \cdot NH \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 2-Phenyl-imino-indolin, S. 290.

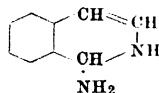
2-[Carbäthoxy-amino]-indol $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \rangle C \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 2-[Carbäthoxy-imino]-indolin, S. 291.

Tris-anilinoformyl-[2-amino-indol] $C_{29}H_{23}O_3N_5 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \rangle C \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ (?), s. S. 291.

2. **3-Amino-indol** $C_8H_8N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(NH}_2\text{)} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \rangle CH$. B. Beim Erwärmen von 3-Nitroso-indol-natrium mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (MADELUNG, A. 405, 92). — Blättchen. F: 117° (Zers.). — Färbt sich an der Luft, besonders in feuchtem Zustand. dunkel. Liefert beim Behandeln mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung Indigo-diimid. Beim Kochen in alkal. Lösung entsteht 3-Amino-diindolyl-(2.3'). — $C_8H_8N_2 + HCl$. Gelbliche Blättchen.

3-Acetamino-indol $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3\text{)} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \rangle CH$. B. Beim Behandeln von 3-Amino-indol mit Essigsäureanhydrid (M., A. 405, 93). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 162—163° (Zers.).

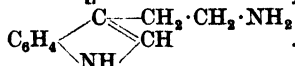
2. **1-Amino-1.2-dihydro-isochinolin** $C_9H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel.



2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-dimethylamino-1.2-dihydro-isochinolin $C_{21}H_{18}O_4N_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \rangle \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{N} \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2 \end{smallmatrix}$. B. Beischwachem Erwärmen von 1 g N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid mit 4 cm³ 33%iger alkoholischer Dimethylamin-Lösung und 20 cm³ Methanol (ZINCKE, KROLLPFIEFFER, A. 408, 332). Beim Einleiten von Dimethylamin in eine Suspension von N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid in Benzol (Z., K.). — Dunkelblaue Schuppen (aus Benzol + Benzin). Schmilzt unscharf bei 155° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Benzin und Äther. — Liefert beim Behandeln mit verdünnten Säuren das entsprechende Salz des N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumhydroxyds. Gibt beim Kochen mit Alkohol 2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-äthoxy-1.2-dihydro-isochinolin. Verhalten beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Dimethylamin-Lösung: Z., K.

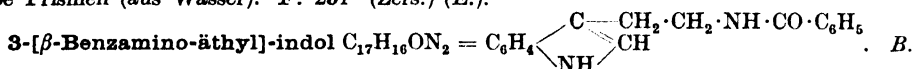
Bis-[2-[2.4-dinitro-naphthyl-(1)]-1.2-dihydro-isochinolyl-(1)]-amin (?) $C_{38}H_{28}O_8N_7 = \left[C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \rangle \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2 \\ \text{N} \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2 \end{smallmatrix} \right]_2 NH$ (?). B. Beim Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumchlorid in Benzol (Z., K., A. 408, 333 Anm.). — Schwarzes Pulver. — Liefert beim Behandeln mit verdünnten Säuren das entsprechende Salz des N-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-isochinoliniumhydroxyds. Beim Erwärmen mit Methanol entsteht 2-[2.4-Dinitro-naphthyl-(1)]-1-methoxy-1.2-dihydro-isochinolin.

3. **3-[β-Amino-äthyl]-indol, β-[Indolyl-(3)]-äthylamin** $C_{10}H_{12}N_2 =$



B. Beim Erhitzen von γ-Amino-butyraldehyd-diäthylacetal mit Phenylhydrazin und Zinkchlorid auf 180° (EWINS, Soc. 99, 272). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 145—146°; leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform (E.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck (E.). — Nach dem Verfüttern an Hunde wurde im Harn Indolacetursäure (S. 508)

(EWINS, LAIDLAW, *Biochem. J.* 7, 20), nach dem Verfüttern an Kaninchen β -Indolyl-essigsäure (GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* 72, 339) nachgewiesen. Wird durch die überlebende Kaninchenleber in β -Indolyl-essigsäure (E., LAI; G., LÖ.) und β -Indolyl-äthylalkohol (G., LÖ.) übergeführt. — Physiologische Wirkung: LAI, *Soc.* 99, 272; G., LÖ., *Bio. Z.* 72, 315. — β -[Indolyl-(3)]-äthylamin gibt mit Glyoxylsäure und konz. Schwefelsäure eine blauviolette Färbung (E.). Farbreaktion mit Ninhydrin: NEUBERG, *Bio. Z.* 56, 502. — $C_{10}H_{12}N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 246°; löslich in ca. 12 Tln. Wasser von 18° (E.). — Phosphorwolframat $3C_{10}H_{12}N_2 + H_3PO_4 + 12WO_3$. Braunrote Nadeln. Sehr leicht löslich in Aceton und wäbr. Aceton, löslich in Methanol und Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (DRUMMOND, *Biochem. J.* 12, 16, 22). — Pikrat $C_{10}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Krystalle (aus wäbr. Aceton). F: 242—243° (Zers.); fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, leicht in Aceton (E.). — Pikrolonat. Chromgelbe Prismen (aus Wasser). F: 231° (Zers.) (E.).

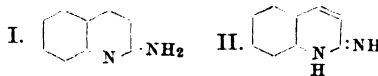


Aus 3-[β -Amino-äthyl]-indol beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid oder beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (EWINS, *Soc.* 99, 273). — Prismen (aus Äther oder Essigester + Petroläther). F: 137—138°.

6. Monoamine $C_nH_{2n-10}N_2$.

1. Amine $C_9H_8N_2$.

1. 2-Amino-chinolin bzw. α -Chinolonimid $C_9H_8N_2$. Formel I bzw. II (S. 443). B. Beim Erhitzen von Chinolin mit Natriumamid in Toluol auf 150°, neben einer sehr geringen Menge 4-Amino-chinolin (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, *Ж.* 46, 1232; *C.* 1915 I, 1065; TSCH., SAZEPINA, *Ж.* 50, 554; *C.* 1923 III, 1023). — Blättchen (aus Wasser). F: 129° (TSCH., SEI.; TSCH., SA.). — Hydrochlorid. F: 225—227°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton und Chloroform, sehr schwer in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol (TSCH., SA.). — Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol $C_9H_8N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Rote Nadeln. F: 186° (SUDBOROUGH, *Soc.* 109, 1347). — Pikrat. F: 255—256°; schwer löslich in Wasser und Alkohol (TSCH., SA.).



2-o-Anisidino-chinolin $C_{16}H_{14}ON_2 = NC_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit o-Anisidin und Bariumoxyd im Rohr auf 190—200° (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] 93, 399). — Prismen und Würfel (aus Petroläther). Schmilzt bei 100°, erstarrt sofort wieder und schmilzt dann bei 113°. — Pikrat $C_{16}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 220°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

2-[2-Methoxy-phenylnitrosamino]-chinolin $C_{16}H_{13}O_2N_3 = NC_6H_5 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 2-o-Anisidino-chinolin und Natriumnitrit in Essigsäure unter Kühlung (Str., D., *J. pr.* [2] 93, 399). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 120°.

5-Nitro-2-amino-chinolin $C_9H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. O_2N Beim Erhitzen von 2-Chlor-5-nitro-chinolin mit konz. Ammoniak im Rohr auf 140—150° (O. FISCHER, GUTHMANN, *J. pr.* [2] 93, 384). — Orangefarbene Prismen (aus Toluol). F: 239°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Pyridin, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther; leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren mit gelblicher Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

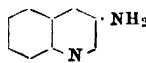
6-Nitro-2-amino-chinolin $C_9H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. O_2N B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-6-nitro-chinolin mit konz. Ammoniak im Rohr auf 150° (F., G., *J. pr.* [2] 93, 386). — Gelbe Prismen (aus Toluol). F: 265°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Pyridin, löslich in Benzol, schwerer löslich in Ligroin; leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und in Eisessig; die Lösungen sind fast farblos.

8-Nitro-2-amino-chinolin $C_9H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-8-nitro-chinolin mit konz. Ammoniak im Rohr auf 140—150° (F., G., *J. pr.* [2] 93, 385). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Toluol). F: 159°. Leicht löslich in Pyridin, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther; leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Hellgelbes krystallines Pulver. F: 216°. — Pikrat. Orangerote Krystalle. F: 257°. Schwer löslich in Alkohol.

8-Nitro-2-acetamino-chinolin $C_{11}H_9O_3N_3 = NC_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 8-Nitro-2-amino-chinolin mit Acetanhydrid (F., G., *J. pr.* [2] **93**, 385). — Nadelchen (aus Essigsäure). *F:* 211°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Pyridin, löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

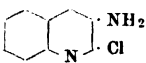
8-Nitro-2-benzamino-chinolin $C_{16}H_{11}O_3N_3 = NC_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 8-Nitro-2-amino-chinolin und Benzoylchlorid in Pyridin (F., G., *J. pr.* [2] **93**, 386). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 166°. Leicht löslich in Pyridin, Eisessig und Benzol, löslich in Äther und Ligroin.

2. 3-Amino-chinolin $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2,4-Dichlor-3-nitro-chinolin mit Zinn und 30%iger Salzsäure (GABRIEL, *B.* **51**, 1509). Beim Erwärmen von Chinolin-carbonsäure-(3)-amid mit Kaliumhypobromit-Lösung auf 70° (MILLS, WATSON, *Soc.* **97**, 746). — Existiert in 2 Formen. Stabile Form. Tafeln (aus Toluol). Rhombisch bisphenoidisch (SMITH, *Soc.* **97**, 746; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 754). *F:* 94°; geht beim Schmelzen und Wiedererstarren in die labile Form über (M., W.). Labile Form. Krystalle (aus Toluol). Monoklin (SM.: vgl. *Groth*). *F:* 84° (M., W.; G.). — Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser; die Lösungen sind farblos und fluorescieren schwach blau (M., W.). Die Lösungen in Säuren sind gelb und fluorescieren stärker (M., W.). Farbintensität wäßr. Lösungen bei steigendem Zusatz von Salzsäure: M., W. Kryoskopisches Verhalten salzsaurer Lösungen: M., W. — $C_9H_8N_2 + HCl$. Gelb (M., W.). — $C_9H_8N_2 + 2HCl$. Blaugelb. Wurde nicht ganz rein erhalten (M., W.). — $2C_9H_8N_2 + H_2CrO_4$. Gelber Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser zersetzt (M., W.). — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag (M., W.). — Pikrat $C_9H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelb. Schwer löslich; dissoziiert in Lösungen (M., W.).

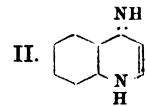
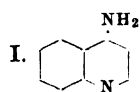


3-Acetamino-chinolin $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-chinolin mit Acetanhydrid (MILLS, WATSON, *Soc.* **97**, 752). — Krystalle (aus Wasser). *F:* 166—167°. Löslich in verdünnten Säuren.

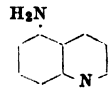
2-Chlor-3-amino-chinolin $C_9H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-chinolin-carbonsäure-(3)-amid und Kaliumhypobromit-Lösung bei 70° (M., W., *Soc.* **97**, 754). — Krystalle (aus Toluol). *F:* 168°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Äther und Benzol. Löst sich langsam in heißen verdünnten Säuren. — Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphthol einen roten Farbstoff.



3. 4-Amino-chinolin bzw. γ -**Chinolon-imid** $C_9H_8N_2$, Formel I bzw. II (*S.* 444). *B.* Entsteht in sehr geringer Menge neben 2-Amino-chinolin beim Erhitzen von Chinolin mit Natriumamid in Toluol auf 150° (TSCHITSCH-BABIN, SAZEPINA, *Ж.* **50**, 554; *C.* **1923** III, 1023). — Verbindung mit 1,3,5-Trinitro-benzol $C_9H_8N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Rubinrote Prismen. *F:* 111° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1347).

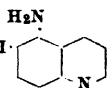


4. 5-Amino-chinolin $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel (*S.* 445). *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-chinolin mit Eisenpulver und Essigsäure (KAUFMANN, ZELLER, *B.* **50**, 1627). — Gelbe Krystalle. *F:* 109—110°. *Kp*₁₀: 184°.



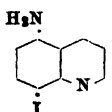
5-p-Toluolsulfamino-chinolin $C_{16}H_{14}O_2N_2S = NC_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 5-Amino-chinolin mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und Natriumacetat in Alkohol (K., Z., *B.* **50**, 1627). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 203—204°.

6-Jod-5-amino-chinolin $C_9H_7N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Jod-5-nitro-chinolin durch Reduktion mit Eisenpulver und Essigsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, *A.* **396**, 73). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Benzol). *F:* 176°.



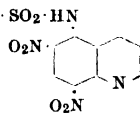
6-Jod-5-acetamino-chinolin $C_{11}H_9ON_2I = NC_6H_4I \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Jod-5-amino-chinolin und Acetanhydrid in Benzol bei Zimmertemperatur (H., F., SCH., *A.* **396**, 73). — Gelbliche Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). *F:* 197°. Verwittet an der Luft.

8-Jod-5-amino-chinolin $C_9H_7N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 8-Jod-5-nitro-chinolin mit Eisenpulver und Essigsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure (H., F., SCH., *A.* **396**, 60). — Hellbraune Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol), *F:* 148°; wasserfreie Prismen (aus Benzol), *F:* 155°.



8-Jod-5-benzamino-chinolin $C_{16}H_{11}ON_2I = NC_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 8-Jod-5-amino-chinolin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (H., F., SCH., *A.* **396**, 60). — Bräunliche Blättchen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). *F.*: 218°.

6,8-Dinitro-5-p-toluolsulfamino-chinolin $C_{16}H_{12}O_6N_4S$, s. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-p-Toluolsulfamino-chinolin und Salpetersäure (D: 1,5) bei 60° (KAUFMANN, ZELLER, *B.* **50**, 1630). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 215°.



5. 6-Amino-chinolin $C_9H_7N_2$, s. nebenstehende Formel (*S.* 447). *B.* H_2N {Aus 6-Nitro-chinolin (CLAUS, SCHNEEL, *J. pr.* [2] **53**, 119); vgl. DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 441). — Prismen (aus Äther). *F.*: 118°. Kp_{11} : 187° (K., ZELLER, *B.* **50**, 1627). — Liefert bei 2-stdg. Kochen mit Acetanhydrid in Benzol eine Verbindung vom Schmelzpunkt 75° (Diacetylderivat?) (D., K.).



6-Amino-chinolin-hydroxymethylat $C_{10}H_{12}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_6H_6 \cdot NH_2$ (*S.* 448). *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von 6-Acetamino-chinolin-chlormethylat mit Salzsäure (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 442). — Chlorid $C_{10}H_{11}N_2 \cdot Cl$. Wasserfreie citronengelbe Nadeln (aus Alkohol), *F.*: 242—243° (unkorr.); kristallisiert aus Wasser in Krystallen mit 1 H_2O , die an der Luft verwittern. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Jodid $C_{10}H_{11}N_2 \cdot I$. *B.* Aus dem Chlorid durch Behandlung mit Kaliumjodid (D., K., *J. pr.* [2] **84**, 443). Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 199°. Gibt mit 35%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung $C_{20}H_{29}O_4N_2I$ [rote Nadeln mit grünem Glanz (aus Alkohol + Äther); *F.*: 166°; leicht löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe und gelber Fluorescenz] und geringe Mengen eines orangeroten Krystallpulvers vom Schmelzpunkt 230°.

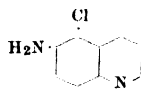
6-Anilino-chinolin $C_{15}H_{12}N_2 = NC_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-diphenylamin beim Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (COBENZL, *Ch. Z.* **39**, 859). — Hydrochlorid. Gelb. Leicht löslich in Wasser.

6-Chloracetamino-chinolin $C_{11}H_9ON_2Cl = NC_6H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 6-Amino-chinolin und Chloracetylchlorid in Benzol bei Gegenwart von 1n-Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 143). — Prismen (aus Benzol + Toluol). *F.*: 153—155°. Leicht löslich in Alkohol. Reizt die Schleimhäute. — $C_{11}H_9ON_2Cl + HCl$. Rotbraune Plättchen (aus Alkohol + Aceton). Wird oberhalb 220° braun und zersetzt sich oberhalb 250°. Leicht löslich in Wasser; die Lösung ist orange.

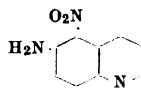
6-Acetamino-chinolin-hydroxymethylat $C_{12}H_{14}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_6H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (*S.* 448). Das Jodid liefert beim Oxydieren mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 1-Methyl-6-acetamino-chinolon-(2) (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] **84**, 442).

6-p-Toluolsulfamino-chinolin $C_{16}H_{14}O_2N_2S = NC_6H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Amino-chinolin mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und Natriumacetat in Alkohol (KAUFMANN, ZELLER, *B.* **50**, 1628). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 195°. Löslich in Alkohol.

5-Chlor-6-amino-chinolin $C_9H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-6-amino-chinolin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 155—160° (KERN, Dissertation [Freiburg 1906], S. 7). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 128°. — $2C_9H_7N_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 250°.



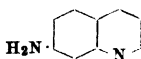
5-Nitro-6-amino-chinolin $C_9H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-6-p-toluolsulfamino-chinolin mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KAUFMANN, ZELLER, *B.* **50**, 1629). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). *F.*: 178°. Löslich in verd. Mineralsäuren. — Liefert beim Reduzieren mit Eisen und Salzsäure 5,6-Diamino-chinolin. — Pikrat. *F.*: 270°. Schwer löslich.



5-Nitro-6-p-toluolsulfamino-chinolin $C_{16}H_{13}O_4N_3S = NC_6H_5(NO_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-p-Toluolsulfamino-chinolin und 60%iger Salpetersäure bei 70° (K., Z., *B.* **50**, 1629). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 168—169°.

6. 7-Amino-chinolin $C_9H_7N_2$, s. nebenstehende Formel.

7-Benzamino-chinolin $C_{16}H_{11}ON_2 = NC_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 7-Amino-chinolin und Benzoylchlorid (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3177). — *F.*: 189°. Löslich in verd. Salzsäure. — $2C_{16}H_{11}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. *F.*: 280° bis 282°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.



7. **8-Amino-chinolin** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel (S. 450). *B.* Aus 8-Nitro-chinolin durch Reduktion mit Eisenpulver und Essigsäure (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, A. 396, 54, 57; KAUFMANN, ZELLER, B. 50, 1627). — Schwach gelbliche Nadeln (durch Sublimation). F: 65°; Kp₂₀₋₂₄: 157–162° (K., Z.).



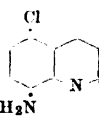
8-Acetamino-chinolin $C_{11}H_{10}ON_2 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (S. 450). *B.* Beim Behandeln des Oxims des Methyl-[chinolyl-(8)]-ketons mit Phosphorpentachlorid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (HOWITZ, KÖPKE, A. 396, 49).

8-Benzamino-chinolin $C_{16}H_{12}ON_2 = NC_9H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln des bei 121° schmelzenden Oxims des Phenyl-[chinolyl-(8)]-ketons mit Phosphorpentachlorid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (H., K., A. 396, 44). Aus 8-Amino-chinolin bei Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge (H., K.). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 93°.

1-[Chinolyl-(8)]-4,5-dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{21}H_{16}O_3N_2 = NC_9H_6 \cdot N \begin{array}{c} \text{CO} \cdots \cdots \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(C_6H_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 8-Amino-chinolin mit Benzaldehyd und Acetylbrenztraubensäureäthylester in Benzol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 280971; C. 1915 I, 28; Frdl. 12, 793). — F: 222° (Zers.).

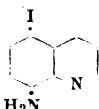
8-p-Toluolsulfamino-chinolin $C_{16}H_{14}O_2N_2S = NC_9H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 8-Amino-chinolin und p-Toluolsulfochlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (KAUFMANN, ZELLER, B. 50, 1628). — Nadeln. F: 154° bis 156°.

5-Chlor-8-amino-chinolin $C_9H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel (S. 451). *B.* Aus 8-Nitro-chinolin bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (HOWITZ, FRAENKEL, SCHROEDER, A. 396, 54, 63). Aus 5-Chlor-8-nitro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Eisenpulver und Essigsäure (H., F., SCH.). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumjodid 5-Chlor-8-jod-chinolin.



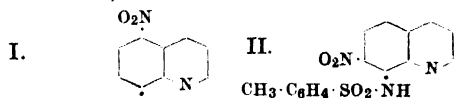
5-Chlor-8-acetamino-chinolin $C_{11}H_9ON_2Cl = NC_9H_6Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-8-amino-chinolin und Acetanhydrid in Benzol bei Zimmertemperatur (H., F., SCH., A. 396, 64). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Färbt sich am Licht bräunlich.

5-Jod-8-amino-chinolin $C_9H_7N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Jod-8-nitro-chinolin durch Reduktion mit Eisenpulver und Essigsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (H., F., SCH., A. 396, 70). — Hellbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Liefert beim Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumjodid 5,8-Dijod-chinolin.

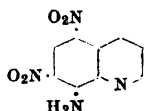


5-Jod-8-benzamino-chinolin $C_{16}H_{11}ON_2I = NC_9H_6I \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Jod-8-amino-chinolin beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (H., F., SCH., A. 396, 70). — Schwach rötliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161°.

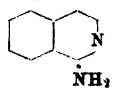
5(oder 7)-Nitro-8-p-toluolsulfamino-chinolin $C_{16}H_{13}O_4N_3S$, Formel I oder II. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 5,7-Dinitro-8-p-toluolsulfamino-chinolin beim Behandeln von 8-p-Toluolsulfamino-chinolin mit 60%iger Salpetersäure bei 50° (KAUFMANN, ZELLER, B. 50, 1628). — F: 199–200°. Leichter löslich in Eisessig als 5,7-Dinitro-8-p-toluolsulfamino-chinolin.



5,7-Dinitro-8-amino-chinolin $C_9H_6O_4N_4$, s. nebenstehende Formel (S. 452). *B.* Beim Erwärmen von 5,7-Dinitro-8-p-toluolsulfamino-chinolin mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (K., Z., B. 50, 1628). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 187–188°.




5,7-Dinitro-8-p-toluolsulfamino-chinolin $C_{16}H_{13}O_6N_4S = NC_9H_6(NO_2)_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben einer geringen Menge 5(oder 7)-Nitro-8-p-toluolsulfamino-chinolin beim Erwärmen von 8-p-Toluolsulfamino-chinolin mit 60%iger Salpetersäure auf 50° (K., Z., B. 50, 1628). — Krystalle (aus Eisessig). F: 239–240° (Zers.). Löslich in Nitrobenzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig.



8. **1-Amino-isochinolin** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Isochinolin mit Natriumamid in Toluol auf 90–120° (TSCHITSCHIBABIN, OPARINA, Z. 50, 544; C. 1923 III, 1023). — Blättchen von schwachem, angenehmem Geruch (aus Wasser). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, schwer


in Äther, sehr schwer in kaltem Wasser. — Beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht Isocarbostyryl. — $C_9H_8N_2 + HCl + H_2O$. F: 233—233,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellorange. Schmilzt nicht unterhalb 300°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — Pikrat $C_9H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelb. F: 290—291°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

2. Amine $C_{10}H_{10}N_2$.

1. **3-Amino-2-methyl-chinolin, 3-Amino-chinaldin** $C_{10}H_{10}N_2$,  s. nebenstehende Formel.

3-Methylenamino-2-methyl-chinolin, 3-Methylenamino-chinaldin $C_{11}H_{10}N_2 = NC_6H_5(CH_3) \cdot N:CH_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Chloroform bestimmt (STARK, HOFFMANN, B. 46, 2700). — B. Beim Erwärmen von 3-Amino-2-methyl-chinolin in verd. Salzsäure mit Formaldehyd-Lösung auf dem Wasserbad (Str., H., B. 46, 2700). — Krystalle (aus Benzol). F: 204—205°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Formaldehyd und salzsaures 3-Amino-2-methyl-chinolin. — $C_{11}H_{10}N_2 + HCl$. Gelbliche Nadeln. F: 210—211°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in verd. Salzsäure. — $2C_{11}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 234—235°.

N,N'-Bis-[2-methyl-chinoyl-(3)]-harnstoff $C_{21}H_{18}ON_4 = NC_6H_5(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5N(CH_3)$. B. Beim Behandeln von 3-Amino-2-methyl-chinolin mit Phosgen in Toluol bei Zimmertemperatur und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit 2n-Natronlauge auf dem Wasserbad (STARK, HOFFMANN, B. 46, 2701). — Krystalle (aus Alkohol). F: 278°. Löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. — $C_{21}H_{18}ON_4 + 2HCl$. Bläßgelbe Nadelchen (aus verd. Salzsäure). F: 232—233°. Löslich in heißem Alkohol; löslich in verd. Salzsäure.

2. **2-Aminomethyl-chinolin, Chinaldylamin** $C_{10}H_{10}N_2$,  s. nebenstehende Formel. B. Beim Reduzieren von 2-Cyan-chinolin in alkoh. Salzsäure mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 279193; C. 1914 II, 1174; Frdl. 12, 733). — Gelbliches Öl. — $C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl$. Gelbe Blättchen (aus alkoh. Salzsäure). F: 245—246° (Zers.).

3. **4-Aminomethyl-chinolin, Lepidylamin** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Cyan-chinolin durch Reduktion mit Zink und Salzsäure auf dem Wasserbad, mit Zinkstaub und heißem Eisessig oder mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Salzsäure (RABE, B. 46, 1024; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 279193; C. 1914 II, 1174; Frdl. 12, 733). — Fast farbloses Öl. Kp.: 172° (korr.); löslich in Alkohol, Äther und Wasser (R.; Ch. Z. & Co.). — Wird an der Luft rasch violett (R.; Ch. Z. & Co.). — $C_{10}H_{10}N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 206—208° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; wird an der Luft blau (R.; Ch. Z. & Co.). Reagiert gegen Lackmus neutral (R.). — $C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 250° (R.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (R.; Ch. Z. & Co.). Reagiert sauer gegen Lackmus (R.).

4. **5-Amino-6-methyl-chinolin** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (S. 455). F: 135° (korr.) (BOGERT, FISHER, Am. Soc. 34, 1570).

5-Acetamino-6-methyl-chinolin $C_{12}H_{12}ON_2 = NC_6H_5(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (S. 455). Wird durch Mineralsäuren leicht, durch heiße wäßrige Alkalilauge dagegen schwer verseift (B., F., Am. Soc. 34, 1571).

5. **8-Amino-6-methyl-chinolin** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (S. 456). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Tiefrote Nadeln (aus Alkohol). F: 139° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, Soc. 97, 796).

3. 2-[α-Amino-äthyl]-chinolin, α-[Chinoly]- (2)-

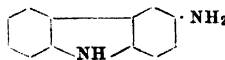
äthylamin $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Man reduziert das Oxim des Methyl-[chinoly-(2)]-ketons mit Wasserstoff in alkoh. Salzsäure bei Gegenwart von Palladiumschwarz (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 285637; C. 1915 II, 509; Frdl. 12, 735). — Krystallinisch. Kp.: 125—130° (korr.). — $C_{11}H_{12}N_2 + 2HCl$. F: 213—214°.

4. 4-[Amino-diäthyl-methyl]-chinolin, γ -Amino- γ -[chino-lyl-(4)]-pentan $C_{14}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Cyan-chinolin und Äthylmagnesiumjodid, neben anderen Produkten (RABE, PASTER-NACK, B. 46, 1031). — Blättchen (aus Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Mineralsäuren. — Spaltet bei längerem Erhitzen mit starker Schwefelsäure Ammoniak ab.



7. Monoamine $C_nH_{2n-14}N_2$.

3-Amino-carbazol $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (S. 460). B. Aus 9-Nitroso-3-nitro-carbazol durch Kochen mit Natriumsulfid und verd. Alkohol (SCHWALBE, WOLFF, B. 44, 235; Soc. 99, 105). — Verwendung zum Färben von Pelzen: AGFA, D. R. P. 277496; C. 1914 II, 673; Frdl. 12, 546. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{10}N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Purpurschwarze Tafeln. F: 195° (SUDBOROUGH, Soc. 109, 1347).



9-Äthyl-3-amino-carbazol $C_{14}H_{14}N_2 = C_2H_5 \cdot NC_{12}H_7 \cdot NH_2$. B. Aus 9-Äthyl-3-nitro-carbazol durch Reduktion (CASSELLA & Co., D. R. P. 266942; C. 1913 II, 1902; Frdl. 11, 475). — Blättchen. Unlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol.

3-[4-Oxy-anilino]-carbazol $C_{18}H_{14}ON_2 = HNC_{12}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus dem Indophenol $C_{18}H_{12}ON_2$ (S. 163) durch Reduktion (CASSELLA & Co., D. R. P. 230119; C. 1911 I, 360; Frdl. 10, 256). — Graues Krystallpulver. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Schwer löslich in verd. Natron-lauge mit violetter Farbe (C. & Co.). — Läßt sich wieder zum Indophenol $C_{18}H_{12}ON_2$ oxydieren (C. & Co.). Liefert bei der Einw. von Chlor oder von Brom Substitutionsprodukte (BASF, D. R. P. 260328, 260329; C. 1913 II, 105, 106; Frdl. 11, 244, 245). Gibt beim Erhitzen mit Natriumpolysulfid und Kupfersulfat auf 125° schwarze Schwefelfarbstoffe (C. & Co., D. R. P. 221215; C. 1910 I, 1662; Frdl. 10, 304).

3-[4-(2.4-Dinitro-phenoxy)-anilino]-carbazol $C_{24}H_{16}O_4N_4 = HNC_{12}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. B. Aus 3-[4-Oxy-anilino]-carbazol durch Erhitzen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in alkoh. Kalilauge (CASSELLA & Co., D. R. P. 247688, 252642; C. 1912 II, 169, 1757; Frdl. 11, 500, 247). — Kupferfarbene Blättchen (aus Anilin oder Nitrobenzol). F: 190° (C. & Co., D. R. P. 252642). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, leicht in Anilin und Nitrobenzol in der Wärme (C. & Co., D. R. P. 252642). — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: C. & Co.

3-[3-Chlor-4-oxy-anilino]-carbazol $C_{18}H_{13}ON_2Cl = HNC_{12}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. B. Durch Einw. von 2-Chlor-4-nitroso-phenol auf Carbazol in konz. Schwefelsäure und Reduktion der entstandenen Verbindung (CASSELLA & Co., D. R. P. 235836; C. 1911 II, 241; Frdl. 10, 259). — Zersetzt sich oberhalb 250°. Sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löst sich in siedender Salzsäure.

9-Äthyl-3-[4-oxy-anilino]-carbazol $C_{20}H_{18}ON_2 = C_2H_5 \cdot NC_{12}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Durch Reduktion von Benzochinon-(1.4)-mono-[9-äthyl-carbazolyl-(3)-imid] (s. u.) (CASSELLA & Co., D. R. P. 224951; C. 1910 II, 699; Frdl. 10, 257). — Graues Krystallpulver. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Natron-lauge unter Blaufärbung (C. & Co.). — Liefert bei der Einw. von Chlor ein Dichlorsubstitutions-produkt (BASF, D. R. P. 260328; C. 1913 II, 105; Frdl. 11, 245). Überführung in einen Schwefelfarbstoff (Hydronblau G; vgl. Schultz, Tab. 7. Aufl., No. 1113); C. & Co., D. R. P. 222640, 247443; C. 1910 II, 258; 1912 II, 75; Frdl. 10, 302, 307.

9-Äthyl-3-[4-(2.4-dinitro-phenoxy)-anilino]-carbazol $C_{26}H_{20}O_4N_4 = C_2H_5 \cdot NC_{12}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. B. Aus 9-Äthyl-3-[4-oxy-anilino]-carbazol und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in alkoh. Kalilauge (CASSELLA & Co., D. R. P. 247688, 252642; C. 1912 II, 169, 1757; Frdl. 11, 500, 247). — Rotbraune Nadeln. F: 223° (C. & Co., D. R. P. 252642). Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht in Anilin und Nitrobenzol. — Verwendung zur Herstellung eines blauen Schwefelfarbstoffs: C. & Co.

Benzochinon-(1.4)-mono-[carbazolyl-(3)-imid] $C_{18}H_{13}ON_2 = HNC_{12}H_7 \cdot N : C_6H_4 \cdot O$. Vgl. das Indophenol $C_{18}H_{12}ON_2$, S. 163.

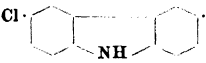
Benzochinon-(1.4)-mono-[9-äthyl-carbazolyl-(3)-imid] $C_{20}H_{18}ON_2 = C_2H_5 \cdot NC_{12}H_7 \cdot N : C_6H_4 \cdot O$. B. Aus N-Äthyl-carbazol durch Kondensation mit p-Nitroso-phenol in kalter konzentrierter Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 224951; C. 1910 II, 699; Frdl. 10, 257). Durch gemeinsame Oxydation von N-Äthyl-carbazol und p-Amino-phenol mit Chromschwefelsäure (C. & Co., D. R. P. 227323; C. 1910 II, 1422; Frdl. 10, 258). — Dunkelblaues Pulver. Leicht löslich in warmem Methanol mit bläuvioletter, in Chloroform

mit rotvioletter, in Aceton mit fuchsinroter, in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe (C. & Co., D.R.P. 224951). Unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien (C. & Co., D.R.P. 224951). — Liefert in wäbr. Lösung mit Na_2SO_3 oder NaHSO_3 das Natriumsalz der [9-Äthyl-3-(4-oxy-anilino)-carbazol]-sulfonsäure-(x) (s. u.) (C. & Co., D.R.P. 267335; C. 1913 II, 2066; *Frdd.* 11, 175). — Überführung in Schwefelfarbstoffe: Höchster Farb., D.R.P. 264044, 268891; C. 1913 II, 1186; 1914 I, 438; *Frdd.* 11, 501.

[9-Äthyl-3-(4-oxy-anilino)-carbazol]-sulfonsäure-(x) $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_2$. B. Aus Benzochinon-(1.4)-mono-[9-äthyl-carbazolyl-(3)-imid] und Na_2SO_3 oder NaHSO_3 in wäbr. Lösung (CASSELLA & Co., D.R.P. 267335; C. 1913 II, 2066; *Frdd.* 11, 175). — Zeigt ähnliche Eigenschaften wie [3-(4-Oxy-anilino)-carbazol]-sulfonsäure-(x), S. 163.

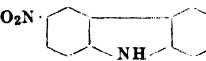
Benzochinon-(1.4)-mono-[9-benzyl-carbazolyl-(3)-imid] $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_{12}\text{H}_7 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$. B. Durch Kondensation von N-Benzyl-carbazol mit p-Nitroso-phenol (CASSELLA & Co., D.R.P. 267335; C. 1913 II, 2066; *Frdd.* 11, 175). — Überführung in eine Sulfonsäure: C. & Co.

3-Acetamino-carbazol $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2 = \text{HNC}_{12}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (S. 460). Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel: CASSELLA & Co., D.R.P. 291894, C. 1916 I, 1288; *Frdd.* 12, 521. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2 + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3$. Dunkelrote Nadeln. F: 193,5° (SUDBOROUGH, *Soc.* 109, 1347).

6-Chlor-3-[4-oxy-anilino]-carbazol $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}$,  $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion des aus 3-Chlor-carbazol und p-Nitroso-phenol erhaltenen Indophenols (CASSELLA & Co., D.R.P. 235836; C. 1911 II, 241; *Frdd.* 10, 259). — Zersetzt sich oberhalb 250°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser (C. & Co., D.R.P. 235836). — Überführung in einen blauen Schwefelfarbstoff: C. & Co., D.R.P. 235364; C. 1911 II, 244; *Frdd.* 10, 305.

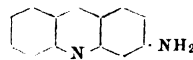
9-Äthyl-x.x.x-trichlor-3-amino-carbazol $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NC}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_3 \cdot \text{NH}_2$. B. Aus 9-Äthyl-3-nitro-carbazol durch erschöpfende Chlorierung und nachfolgende Reduktion (CASSELLA & Co., D.R.P. 293993; C. 1916 II, 622). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel und Benzidin: C. & Co.

9-Äthyl-x.x.x-trichlor-3-acetamino-carbazol $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Cl}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NC}_{12}\text{H}_4\text{Cl}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. B. Aus 9-Äthyl-3-nitro-carbazol durch aufeinanderfolgendes Chlorieren, Reduzieren und Acetylieren (CASSELLA & Co., D.R.P. 293608; C. 1916 II, 441; *Frdd.* 12, 522). — Nadeln (aus Eisessig). F: 211–214°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Nitrobenzol und Anilin, schwer in Chloroform. — Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel und Benzidin: C. & Co.

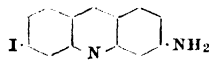
6-Nitro-3-acetamino-carbazol $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$, s.  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ nebenstehende Formel. B. Aus 3.6-Dinitro-carbazol durch teilweise Reduktion und nachfolgende Acetylierung (CASSELLA & Co., D.R.P. 291894; C. 1916 I, 1288; *Frdd.* 12, 521). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel: C. & Co.

8. Monoamine $\text{C}_n\text{H}_{2n-16}\text{N}_2$.

1. 3-Amino-acridin $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Diazotieren von 3.6-Diamino-acridin mit 1 Mol Natriumnitrit in Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol auf dem Wasserbad (GRANDMOUGIN, SMIROUS, B. 46, 3432). — Orangegelbe Masse (aus Benzol + Ligroin). F: 170°. Löslich in Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, leicht löslich in verd. Säuren mit orangegelber Farbe. Färbt aus saurer Lösung tannierte Baumwolle gelb



6-Jod-3-amino-acridin $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{I}$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Diazotieren von 3.6-Diamino-acridin mit 1 Mol Natriumnitrit und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumjodid (GRANDMOUGIN, SMIROUS, B. 46, 3433). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 230° (Zers.).



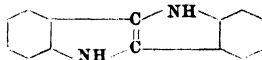
2. Amine $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$.

1. 3-Amino-2-phenyl-indol $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) = \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (S. 463). B. Aus 3-Oximino-2-phenyl-indolenin (S. 315) durch Reduktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in wäbrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (KALB, BAYER, B. 45, 2157). Aus dem Äthyläther des 3-Oximino-2-phenyl-indolenins durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung

(ANGELI, MORELLI, *R. A. L.* [5] 17 I, 698; CASTELLANA, D'ANGELO, *R. A. L.* [5] 14 II, 148; *G.* 30 II, 59). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in heißer verdünnter Salzsäure 3-Oxo-2-phenyl-indolenin (K., B., *B.* 45, 2151). Bei der Oxydation mit Bleidioxyd in Benzol in der Wärme erhält man 3-Imino-2-phenyl-indolenin (K., B., *B.* 45, 2157).

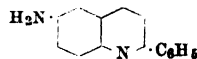
2. **2-[2-Amino-phenyl]-indol** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2,2'-Diamino-tolan beim Erwärmen mit konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure (KLIEGL, HAAS, *B.* 44, 1211, 1217). Aus 3-Brom-2-[2-amino-phenyl]-indol durch Erwärmen mit Natrium-amalgam in Alkohol (RUGGLI, *B.* 50, 891). Das Pikrat des 2-[2-Amino-phenyl]-indols entsteht beim Kochen von 2,2'-Diamino-tolan mit alkoh. Pikrinsäure (R., *B.* 50, 892) oder beim Erhitzen des Pikrats des 2,2'-Diamino-tolans auf den Schmelzpunkt (K., H.). — Stäbchen (aus Alkohol). *F.*: 154° (K., H.), 153—154° (R.). Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Chloroform, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Ligroin (K., H.). — Pikrat $C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Braunrote Spieße (aus Eisessig). *F.*: ca. 187° (K., H.).

3-Brom-2-[2-amino-phenyl]-indol $C_{14}H_{11}N_2Br = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CBr \\ NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Aus α, α' -Dibrom-2,2'-diamino-stilben durch Kochen mit alkoh. Pikrinsäure (RUGGLI, *B.* 50, 890). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 146—147° (Zers.). — Gibt beim Erwärmen mit Natrium-amalgam in Alkohol 2-[2-Amino-phenyl]-indol und eine bei 123—125° schmelzende Verbindung. Liefert bei längerem Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge und Alkohol im Wasserstoffstrom geringe Mengen „Diindol“ (s. nebenstehende Formel). — Löslich in konz. H_2SO_4 , mit olivgrüner Farbe.

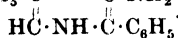


9. Monoamine $C_nH_{2n-18}N_2$.

1. **6-Amino-2-phenyl-chinolin** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 6-Amino-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) über den Schmelzpunkt (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 312098; *C.* 1919 II, 852; *Frdl.* 13, 832). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). *F.*: 122—123°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung 6-Oxy-2-phenyl-pyridin-carbonsäure-(5).

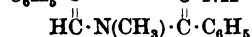


2. **3-Amino-2,4-diphenyl-pyrrol, Bisanhydrophenacylamin** $C_{18}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot NH_2$



Verbindung $C_{16}H_{12}ON$, vielleicht 3-Oxy-2,4-diphenyl- Δ^4 (oder Δ^3)-pyrrolin
 $C_6H_5 \cdot C \text{---} CH \cdot OH$ oder $C_6H_5 \cdot HC \text{---} C \cdot OH$ bzw. $C_6H_5 \cdot HC \text{---} CO$
 $HC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5$ $H_2C \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5$ bzw. $H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5$
(S. 467). *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Anhydrobisphenacylamin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) in Gegenwart von Phosphoniumjodid (GABRIEL, *B.* 47, 1342 Anm. 2). — Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich bei 135° gelb; *F.*: 145—147°. Färbt sich bei längerem Aufbewahren bei 100° dunkelgrün.

1-Methyl-3-methylamino-2,4-diphenyl-pyrrol (?), Bisanhydrophenacylmethylamin $C_{18}H_{18}N_2 = C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot NH \cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Anhydrobisphenacylmethylamin



(Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 435) beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 100° (GABRIEL, *B.* 47, 1340). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). *F.*: 133°. Im Vakuum unzersetzbar. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) in Gegenwart von Phosphoniumjodid das Hydrojodid der Verbindung $C_{18}H_{20}N_2$ (s. u.). — $C_{18}H_{18}N_2 + HCl$. Krystallpulver. Färbt sich von 200° an grün; *F.*: 241° (Zers.). — Pikrat $C_{18}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystallkörner. *F.*: 178°. Schwer löslich in Methanol.

Verbindung $C_{18}H_{20}N_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus der vorhergehenden Verbindung oder aus Anhydrobisphenacylmethylamin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 435) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphoniumjodid (GABRIEL, *B.* 47, 1342). — $C_{18}H_{20}N_2 + 2HI$. Gelbe Tafeln oder Prismen (aus verd. Jodwasserstoffsäure). *F.*: 227° (Zers.). — $C_{18}H_{20}N_2 + 2HClO_4$. Plättchen. Verpufft beim Erhitzen. — $C_{18}H_{20}N_2 + CO_2$. *B.* Aus dem Hydrojodid in wäbr. Lösung bei der Einw. von Kaliumdicarbonat (G., *B.* 47, 1343).

Prismen. F: 126—127° (Zers.). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 125—132°.

Acetylverbindung $C_{20}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{HC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (?). B. Aus Bis-anhydrophenacylmethylamin durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, B. 47, 1341). — Nadeln (aus Ligroin). F: 156°.

3. 3-Amino-2.4-di-p-tolyl-pyrrol, Bis-[anhydro-p-tolacetylamin]

$C_{18}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH}_2 \\ \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6H_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ B. Aus p-Tolyl-[α, γ -diamino- β -oxy- β -p-tolyl-propyl]-keton bei langsamem Erhitzen auf 100° (RÜDENBURG, B. 46, 3558). — Grünliche Nadeln (aus Alkohol), die allmählich rötlich werden. Wird oberhalb 100° dunkler. F: 223° bis 225°. — Hydrochlorid. Bräunt sich von 200° an, ist bei 248° flüssig. Zersetzt sich beim Aufbewahren im Exsiccator. — $2C_{18}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Dunkelorange-gelbe Nadeln. Wird gegen 200° braungrün.

3-Benzalamino-2.4-di-p-tolyl-pyrrol $C_{25}H_{22}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6H_5 \\ \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6H_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$

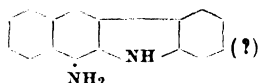
B. Aus 3-Amino-2.4-di-p-tolyl-pyrrol und Benzaldehyd (RÜDENBURG, B. 46, 3560). — Citronengelbe Prismen (aus Methanol). F: 181—182°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol.

10. Monoamine $C_n H_{2n-20} N_2$.

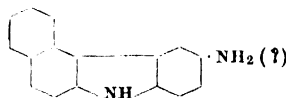
Amine $C_{16}H_{12}N_2$.

1. **1(?) -Amino-2.3-benzo-carbazol** $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

Acetylderivat $C_{18}H_{14}ON_2 = C_{16}H_{11}N_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. B. Man reduziert 1(?) -Nitro-2.3-benzo-carbazol mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure und erwärmt das erhaltene Zinn-Doppelsalz des Amins mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, B. 46, 3714). Aus [3-Nitro-benzol]-<1 azo 1(?)>-[2.3-benzo-carbazol] durch Reduktion mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Erwärmen des erhaltenen Zinn-Doppelsalzes des Amins mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (K., Ov., R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 250°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit gelblicher Farbe und blauer Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.



2. **6(?) -Amino-3.4-benzo-carbazol** $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 9-Acetyl-6(?) -nitro-3.4-benzo-carbazol durch Reduktion mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, B. 46, 3723). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 225°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz.



Acetylderivat $C_{18}H_{14}ON_2 = C_{16}H_{11}N_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. B. Aus 6(?) -Amino-3.4-benzo-carbazol durch Erwärmen mit Natriumacetat und Acetanhydrid (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, B. 46, 3723). — Nadeln (aus Alkohol). F: 283°. Unlöslich in Wasser.

11. Monoamine $C_n H_{2n-22} N_2$.

9-Amino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2) \\ \text{NH} \end{array} \cdot C_6H_4$.

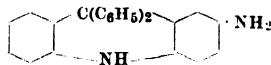
10-Methyl-9-amino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2) \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \cdot C_6H_4$. B. Aus 9-Phenyl-acridin-chlormethylat bei der Einw. von konz. wäßrigem Ammoniak (DECKER, BECKER, B. 46, 972). — Stäbchen (aus Ligroin). F: 121—122°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther und Ligroin, leicht löslich in Benzol. — Gibt mit Säuren unter Abspaltung von Ammoniak die entsprechenden 10-Methyl-

9-phenyl-acridiniumsalze. Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol 10-Methyl-9-äthoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin. Beim Erwärmen mit Anilin auf 100° erhält man 10-Methyl-9-anilino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin.

10-Methyl-9-anilino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{26}H_{22}N_2 =$
 $C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)(NH \cdot C_6H_5) \diagdown \\ | \\ N(CH_3) \end{array} C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von 10-Methyl-9-amino-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin oder von 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd mit Anilin (DECKER, BECKER, B. 48, 973).

12. Monoamine $C_nH_{2n-30}N_2$.

2-Amino-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Nitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin durch Reduktion mit Zinn, Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol + Benzol (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 384). — Das Hydrochlorid liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid in wäbr. Lösung auf Zusatz von Perchlorsäure das Perchlorat des 9.9-Diphenyl-carbazims (S. 327). — Hydrochlorid. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser unter teilweiser Hydrolyse.



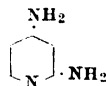
Diäcetylderivat $C_{29}H_{24}O_2N_2 = C_{25}H_{18}N_2(CO \cdot CH_3)_2$. B. Aus 2-Amino-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 384). — Krystalle. F: 268°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

B. Diamine.

1. Diamine $C_nH_{2n-3}N_3$.

Diamine $C_8H_7N_3$.

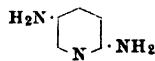
1. **2.4-Diamino-pyridin** $C_5H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2.4-Bis-carbäthoxyamino-pyridin mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge und Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (MEYER, TROPSCH, M. 35, 202). — Hygroskopische Blättchen (aus Benzol). F: 107° (M., T.). Löslich in $\frac{2}{3}$ Tln. Wasser von Zimmertemperatur, unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Benzol, leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln (M., T.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k bei 25°: ca. $1,3 \times 10^{-5}$ (T., M. 35, 778). Verhält sich bei der Titration gegen Methylorange wie eine einsäurige Base (M., T.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung beim Kochen (M., T.). — $C_5H_7N_3 + 2 HBr$. Hygroskopische Nadeln. Schmilzt zwischen 145° und 175°. Sehr leicht löslich in Alkohol (M., T.). — $C_5H_7N_3 + HCl + AuCl_3$. Rotbraune Nadeln (aus Wasser). F: 183° (Zers.) (M., T.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol. Wird durch warmes Wasser zersetzt. — $2C_5H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus salzsaurer Lösung), orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 224° (Zers.) (M., T.).



2.4-Bis-benzamino-pyridin $C_{15}H_{15}O_2N_3 = NC_6H_5(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Beim Schütteln von 2.4-Diamino-pyridin mit Benzoylchlorid und Kalilauge (MEYER, TROPSCH, M. 35, 205). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol.

2.4-Bis-carbäthoxyamino-pyridin $C_{11}H_{15}O_4N_3 = NC_6H_5(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von Pyridin-dicarbonsäure-(2.4)-diazid mit Alkohol (MEYER, TROPSCH, M. 35, 201). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

2. **2.5-Diamino-pyridin** $C_5H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 5-Nitro-2-amino-pyridin mit Zinkstaub und wäbrig-alkoholischer Kalilauge (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 46, 1242; C. 1915 I, 1066) oder besser mit Zinn und konz. Salzsäure (TSCH., KIRSANOW, B. 60 [1927], 768). Beim Kochen von 2.5-Bis-carbäthoxyamino-pyridin (S. 647) mit Jodwasserstoffsäure (D: ca. 1,8) (MEYER, STAFFEN, M. 34, 530). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 107—110° (M., St.), 107—109° (TSCH.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform mit intensiv



blauer Fluorescenz, sehr schwer in Äther, unlöslich in Petroläther (M., St.). — Bleibt in reinem Zustand an der Luft nahezu unverändert; wird in wäßr. Lösung rasch oxydiert (Tsch., K.). — Gibt mit Eisenchlorid eine rotgelbe Färbung (M., St.). — $C_5H_7N_3 + 2HCl$. Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit intensiv blauer Fluorescenz (M., St.); sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (Tsch., K.). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme (M., St.). — $C_5H_7N_3 + 2HI$. Gelbliche Nadeln und Blätter. Schwer löslich in Alkohol (M., St.). Wird durch heißen Alkohol zum Teil zersetzt. — $C_5H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser (Tsch.). Sehr zersetzlich (M., St.).

2.5-Bis-benzamino-pyridin $C_{19}H_{15}O_2N_3 = NC_6H_5(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Beim Schütteln von 2.5-Diamino-pyridin mit Benzoylchlorid und Kalilauge (MEYER, STAFFEN, M. 34, 533). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229—230°. Löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser.

2.5-Bis-carbomethoxyamino-pyridin $C_9H_{11}O_4N_3 = NC_5H_5(NH \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Bei ca. 10-stdg. Kochen von Pyridin-dicarbonsäure-(2.5)-diazid mit Methanol (MEYER, STAFFEN, M. 34, 530). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207° (Zers.). Löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

2.5-Bis-carbäthoxyamino-pyridin $C_{11}H_{13}O_4N_3 = NC_5H_5(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Bei ca. 16-stdg. Kochen von Pyridin-dicarbonsäure-(2.5)-diazid mit Alkohol (M., St., M. 34, 528). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther.

3. 2.6-Diamino-pyridin $C_5H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Pyridin mit 2 Mol Natriumamid in Vaselinöl auf 125—180° (Tschitschibabin, SEIDE, Z. 46, 1233; C. 1915 I, 1065). Beim Kochen von $H_2N \cdot \text{Pyridin} \cdot NH_2$ 2.6-Bis-carbäthoxyamino-pyridin mit alkoh. Kalilauge (MEYER, MALLY, M. 33, 408). — Blätter oder Tafeln (aus Benzol). F: 122° (Tsch., S., Z. 46, 1233), 119—120° (MEYER, TROPSCH, M. 35, 214). Unlöslich in Petroläther, ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Benzol, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (M., Tr.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k der 1. Stufe bei 25°: ca. $6,4 \times 10^{-8}$ (Tr., M. 35, 778). — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in saurer Lösung 3-Nitroso-2.6-diamino-pyridin (S. 434) (Tsch., S., Z. 50, 528; C. 1923 III, 1022). Kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid zu 3-Benzolazo-2.6-diamino-pyridin (S. 701) (Tsch., S., Z. 46, 1234; 50, 532); reagiert analog mit diazotiertem Benzidin (Tsch., S., Z. 50, 534) und Natrium-pyridin-isodiazotat-(2) (Tsch., RJASANZEW, Z. 47, 1585; C. 1916 II, 228; Tsch., Z. 50, 518; C. 1923 III, 1022). — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin; schwer löslich in konz. Salzsäure (Tsch., S., Z. 50, 525). — $2C_5H_7N_3 + H_2SO_4 + H_2O$. Gelbliche Prismen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol, Chloroform, Ligroin und Benzol (Tsch., S., Z. 50, 525). — $2C_5H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Schwärzt sich bei 180—190°, zersetzt sich bei höherer Temperatur (M., Tr.). — Pikrat $C_5H_7N_3 + C_6H_3O_9N_3$. Dunkelgelbe Nadeln. F: 240° (Tsch., S., Z. 50, 525). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, leicht in Aceton.

2.6-Bis-acetamino-pyridin $C_9H_{11}O_2N_3 = NC_5H_5(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Beim Erwärmen von 2.6-Diamino-pyridin mit Acetanhydrid in Benzol oder Eisessig (Tschitschibabin, SEIDE, Z. 50, 526; C. 1923 III, 1022). — Blätter (aus Benzol). F: 203°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol und Ligroin, leicht in Eisessig. — Liefert bei Einw. von Salpeterschwefelsäure unter Kühlung 3-Nitro-2.6-bis-acetamino-pyridin.

2.6-Bis-benzamino-pyridin $C_{19}H_{15}O_2N_3 = NC_5H_5(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Beim Schütteln von 2.6-Diamino-pyridin mit Benzoylchlorid und Alkalilauge (MEYER, TROPSCH, M. 35, 215). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176°.

2.6-Bis-carbäthoxyamino-pyridin $C_{11}H_{13}O_4N_3 = NC_5H_5(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von Pyridin-dicarbonsäure-(2.6)-diazid mit Alkohol (MEYER, MALLY, M. 33, 407). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 127°. — Ist recht beständig gegen heiße Mineralsäuren.

3-Nitroso-2.6-diamino-pyridin $C_5H_6ON_4$. Formel I, ist desmotrop mit 2.6-Diimino-3-oximino-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, S. 434.

3-Nitro-2.6-diamino-pyridin $C_5H_6O_2N_4$, Formel II. B. Beim Behandeln von 3-Nitroso-2.6-diamino-pyridin mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung (Tschitschibabin, SEIDE, Z. 50, 531; C. 1923 III, 1022). Beim Erhitzen von 3-Nitro-2.6-bis-acetamino-pyridin mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (Tsch., S., Z. 50, 527). — Gelbe Tafeln (aus Wasser). F: 230° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Toluol. — Gibt mit Mineralsäuren in Wasser schwer lösliche Salze.

3-Nitro-2,6-bis-acetamino-pyridin $C_9H_{10}O_4N_4 = NC_5H_2(NO_2)(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2,6-Bis-acetamino-pyridin mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (Tsch., S., *J.* 50, 527; *C.* 1923 III, 1022). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 192—193°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte.

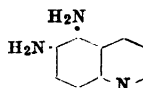
4. 3,5-Diamino-pyridin $C_5H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* $H_2N \cdot \text{Pyridin} \cdot NH_2$
Analog 2,4-Diamino-pyridin (MEYER, TROPSCH, *M.* 35, 211). — Hygroskopische Blättchen (aus Benzol). *F.*: 110—111° (M., Tr.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther, leicht löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (M., Tr.). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* der ersten Stufe bei 25°: ca. $1,0 \times 10^{-7}$ (Tr., *M.* 35, 778). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch; verhält sich bei der Titration gegen Methylorange wie eine einsäurige Base (M., Tr.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (M., Tr.). — Salze: M., Tr. — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_5H_7N_3 + 2HBr$. Prismen. *F.*: 275° (Zers.). Fast unlöslich in konz. Bromwasserstoffsäure. — $2C_5H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. Wird bei ca. 220° schwarz.

3,5-Bis-benzamino-pyridin $C_{19}H_{15}O_2N_3 = NC_5H_3(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 3,5-Diamino-pyridin mit Benzoylchlorid und wäßr. Alkali (MEYER, TROPSCH, *M.* 35, 214). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 211—212° (Zers.).

3,5-Bis-carbäthoxyamino-pyridin $C_{11}H_{15}O_4N_3 = NC_5H_3(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Pyridin-dicarbonsäure-(3,5)-diazid mit Alkohol (MEYER, TROPSCH, *M.* 35, 211). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 179—181° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aceton.

2. Diamine $C_nH_{2n-9}N_3$.

5,6-Diamino-chinolin $C_9H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-6-amino-chinolin mit Eisen und Salzsäure (KAUFMANN, ZELLER, *B.* 50, 1629). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 95°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei 280—285°.

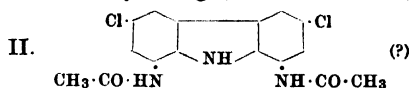
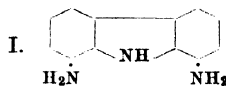


3. Diamine $C_nH_{2n-13}N_3$.

1. Diamine $C_{12}H_{11}N_3$.

1. 1,8-Diamino-carbazol $C_{12}H_{11}N_3$, Formel I.

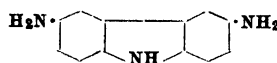
3,6-Dichlor-1,8(9)-bis-acetamino-carbazol $C_{16}H_{13}O_2N_3Cl_2$, Formel II. *B.* Durch Behandeln von 3,6-Dichlor-carbazol mit 2 Mol Salpetersäure in Eisessig, Reduktion der entstandenen Dinitroverbindung und nachfolgende Acetylierung (CASSELLA & Co., D. R. P.



293608; *C.* 1916 II, 441; *Frdl.* 12, 522). — Nadeln (aus Eisessig). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Pyridin, Anilin und Nitrobenzol, schwer in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Überführung in einen Schwefelfarbstoff: C. & Co.

9-Äthyl-3,6-dichlor-1,8(9)-bis-acetamino-carbazol $C_{18}H_{17}O_2N_3Cl_2 = C_2H_5 \cdot NC_{12}H_4Cl_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus dem nicht näher beschriebenen 9-Äthyl-3,6-dichlor-carbazol (C. & Co., D. R. P. 293608; *C.* 1916 II, 441; *Frdl.* 12, 522). — Graue Krystalle. Leicht löslich in Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin, schwer in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Überführung in einen Schwefelfarbstoff: C. & Co.

2. 3,6-Diamino-carbazol $C_{12}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel (*S.* 486). Verwendung zur Erzeugung von Färbungen auf der Faser: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 286410; *C.* 1915 II, 563; *Frdl.* 12, 540.



9-Äthyl-3,6(9)-diamino-carbazol $C_{14}H_{15}N_3 = C_2H_5 \cdot NC_{12}H_6(NH_2)_2$. *B.* Aus N-Äthyl-carbazol beim Behandeln mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,38) in Eisessig bei 80—100° und Reduzieren der entstandenen Dinitro-Verbindung mit Zinkstaub und Natronlauge (CASSELLA & Co., D. R. P. 266942; *C.* 1913 II, 1902; *Frdl.* 11, 475). — Verwendung zur Erzeugung von Färbungen auf der Faser: C. & Co. — Hydrochlorid. Spieße. Leicht löslich in Wasser.

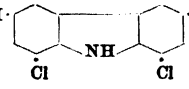
3.6-Bis-benzalamino-carbazol $C_{26}H_{19}N_3 = HNC_{12}H_6(N:CH \cdot C_6H_5)_2$. B. Aus 3.6-Diamino-carbazol und Benzaldehyd (VERNET, C. 1913 I, 2130). — Gelbe Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 186°.

3.6-Bis-[4-nitro-benzalamino]-carbazol $C_{26}H_{17}O_4N_5 = HNC_{12}H_6(N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. B. Aus 3.6-Diamino-carbazol und 4-Nitro-benzaldehyd (V., C. 1913 I, 2130). — Rote Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 306—307°.

3.6-Bis-[2-oxy-3-methoxy-benzalamino]-carbazol $C_{28}H_{23}O_4N_3 = HNC_{12}H_6[N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3]_2$. B. Aus 3.6-Diamino-carbazol und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd (V., C. 1913 I, 2130). — Ziegelrote Krystalle (aus Nitrobenzol + Xylol). F: 254—255°.

3.6-Bis-acetamino-carbazol $C_{16}H_{15}O_2N_3 = HNC_{12}H_6(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Beim Acetylieren von 3.6-Diamino-carbazol (CASSELLA & Co., D. R. P. 291 894; C. 1916 I, 1288; Frdl. 12, 521). — Überführung in einen Schwefelfarbstoff: C. & Co.

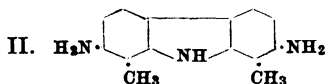
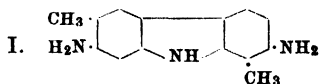
3.6-Bis-[4-dimethylamino-benzalamino]-carbazol $C_{30}H_{29}N_5 = HNC_{12}H_6[N:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. B. Aus 3.6-Diamino-carbazol und 4-Dimethylamino-benzaldehyd (VERNET, C. 1913 I, 2130). — Braungelbe Krystalle (aus Xylol). F: 266—268°.

1.8-Dichlor-3.6-bis-acetamino-carbazol $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot$  $\cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ $C_{16}H_{13}O_2N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Acetylieren von 1.8-Dichlor-3.6-diamino-carbazol (C. & Co., D. R. P. 293 608; C. 1916 II, 441; Frdl. 12, 522). — Säulen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in Eisessig und Nitrobenzol, löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Überführung in einen Schwefelfarbstoff: C. & Co.

9-Äthyl-1.8-dichlor-3.6-bis-acetamino-carbazol $C_{18}H_{17}O_2N_3Cl_2 = C_2H_5 \cdot NC_{17}H_{14}Cl_2 (NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Beim Acetylieren von — nicht näher beschriebenen — 9-Äthyl-1.8-dichlor-3.6-diamino-carbazol (C. & Co., D. R. P. 293 608; C. 1916 II, 441; Frdl. 12, 522). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 270°. Leicht löslich in Eisessig und Nitrobenzol, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

2. Diamine $C_{14}H_{15}N_3$.

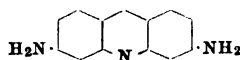
1. 2.7-Diamino-1.6(oder 1.8)-dimethyl-carbazol vom Schmelzpunkt 193° $C_{14}H_{15}N_3$, Formel I oder II. B. Aus dem bei 205—206° schmelzenden 2.2'(oder 2.6')-Dinitro-o-tolidin (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 80) durch Reduktion zum entsprechenden Tetraamin und nachfolgendes Erhitzen mit Salzsäure (CAIN, MICKLETHWAIT, Soc. 105, 1449). — F: 193°.



2. 2.7-Diamino-1.6(oder 1.8)-dimethyl-carbazol vom Schmelzpunkt 241° $C_{14}H_{15}N_3$, Formel I oder II. B. Analog der vorangehenden Verbindung aus 2.2'(oder 2.6')-Dinitro-o-tolidin vom Zersetzungspunkt 284° (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 81) (CAIN, MICKLETHWAIT, Soc. 105, 1450). — Gelbliche Nadeln (aus Xylol + Petroläther). F: 241°.

4. Diamine $C_n H_{2n-15} N_3$.

1. 3.6-Diamino-acridin $C_{15}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel (S. 487). B. Entsteht in guter Ausbeute, wenn man 2.2'-Dinitro-4.4'-diamino-diphenylmethan mit Zinn und Salzsäure reduziert und, ohne das entstandene 2.4.2'.4'-Tetraamino-diphenylmethan zu isolieren, die Zinnsalze enthaltende Reaktionsflüssigkeit im Autoklaven auf 135—140° erhitzt (BENDA, B. 45, 1791; CASSELLA & Co., D. R. P. 230 412; C. 1911 I, 441; Frdl. 10, 286). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich allmählich von 260° an; F: 283° (korr.) (BE.). Löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe und hellgrüner Fluorescenz, schwer löslich in Äther (BE.). Die alkoh. Lösung fluoresciert intensiv gelbgrün (BE.). Die Lösungen in verd. Mineralsäuren sind orange und fluorescieren nicht (BE.); die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich und fluoresciert bläulichgrün (BE.). — Gibt beim Erhitzen mit 45%iger Schwefelsäure im Rohr auf 195° 3.6-Dioxy-acridin (BE.). Beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Mineralsäure entsteht eine violette Lösung der Monodiazoverbindung, die beim Erwärmen oder bei



weiterem Zusatz von Nitrit braun wird (BE., B. 45, 1794; vgl. GRANDMOUGIN, SMIROUS, B. 46, 3427); mit überschüssigem Nitrit in konz. Schwefelsäure erhält man die Bis-diazo-Verbindung (BE.; G., Sm.). Bei aufeinanderfolgender Einw. von Formaldehyd und salzsauerm m-Toluyldiamin auf das Hydrochlorid in wäbr. Lösung entsteht ein brauner Farbstoff (BE.). — Schmeckt auch in starker Verdünnung intensiv bitter (BE.). — Verwendung als Farbstoff: BE.; C. & Co. — $C_{13}H_{11}N_3 + 2HCl$. Orangefarbene Nadeln (G., S.). — $C_{13}H_{11}N_3 + 3HBr$. Orangefarbene Krystalle (G., S.). — $C_{13}H_{11}N_3 + H_2SO_4$. Rote Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit orangefarbener Farbe und grüner Fluorescenz (BE.). — Salz der Pyrogallol-dicarbonensäure-(4.6). Braune Schuppen. Fast unlöslich in Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 285500; C. 1915 II, 374; *Frdl.* 12, 890).

Hydroxymethylat, 10-Methyl-3.6-diamino-acridiniumhydroxyd, Base des Trypaflavins $C_{14}H_{16}ON_3 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_7(NH_2)_2$. B. Das Chlorid entsteht beim Behandeln von 3.6-Bis-acetamino-acridin mit p-Toluolsulfonsäuremethylester (BENDA, B. 45, 1796; CASSELLA & Co., D. R. P. 243085; C. 1912 I, 623; *Frdl.* 10, 1314) bzw. Dimethylsulfat (GRANDMOUGIN, SMIROUS, B. 46, 3431) in heißem Nitrobenzol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure. Das Sulfat entsteht beim Erhitzen von 10-Methyl-3.6-diamino-9-cyan-9.10-dihydro-acridin (S. 680) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (EHRlich, B., B. 46, 1944). — Verhalten des Chlorids gegen verd. Alkalien und verd. Ammoniak: B. Beim Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung tritt eine violette Farbe auf (B.). Beim Erhitzen des Chlorids mit Schwefelsäure unter Druck auf 190—200° entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{16}O_5N_3$ (s. u.) (B.). Beim Erwärmen des Chlorids in wäbriger, mit Soda neutralisierter Lösung mit Kaliumcyanid auf 75° erhält man 10-Methyl-3.6-diamino-9-cyan-9.10-dihydro-acridin (S. 680) (E., B.). — Die wäbr. Lösung des Chlorids schmeckt noch in starker Verdünnung (1:40000) deutlich bitter (B.). Über die physiologische, insbesondere bactericide Wirkung von Trypaflavin und seine therapeutische Verwendung vgl. H. FÜHRER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1257; über die Wirkung auf Trypanosomen vgl. a. LEUFOLD, B. 45, 1790; C. & Co. — Das Chlorid färbt tannierte Baumwolle und Leder gelb (B.; C. & Co.). — Chlorid $C_{14}H_{16}N_3 \cdot Cl$ (Trypaflavin). Rote Nadeln oder Prismen, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol) (B.; Gr., Sm.). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methanol und Alkohol, löslich in konz. Schwefelsäure (B.). Die Lösungen sind gelb und fluorescieren bei starker Verdünnung gelbgrün (B.). — $C_{14}H_{16}N_3 \cdot Cl + HCl$. Metallglänzende, dunkelbraunrote Krystalle. Gibt beim Erwärmen 1 HCl ab (Gr., Sm.). — Bromid $C_{14}H_{16}N_3 \cdot Br$. Metallglänzende, bordeauxrote Blättchen (Gr., Sm.). — Jodid $C_{14}H_{16}N_3 \cdot I$. Orangefarbene Nadeln (Gr., Sm.). — Sulfat $C_{14}H_{16}N_3 \cdot O \cdot SO_3H$. Violettschimmernde rote Nadeln. Löslich in Wasser mit gelber Farbe (E., B.). Äußerst schwer löslich in verd. Schwefelsäure (B.). — Nitrat $C_{14}H_{16}N_3 \cdot O \cdot NO_2$. Rotbraune Nadeln (Gr., Sm.). — p-Toluolsulfonat. Orangefarbene Nadeln (B.).

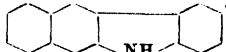
Verbindung $C_{14}H_{16}O_5N_3$. B. Beim Erhitzen von 10-Methyl-3.6-diamino-acridiniumchlorid (s. o.) mit 45%iger Schwefelsäure im Rohr auf 190—200° (BENDA, B. 45, 1799). — Orangerote Nadeln. Wird bei 245° rot; F: 275° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer heißem Methanol. Leicht löslich in 50%iger Essigsäure. Löslich in Alkalien mit gelber, in Salzsäure mit blaßgelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert bläulichgrün. — Hydrochlorid. Orangerote Nadeln (aus verd. Salzsäure). Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, löslich in heißem Methanol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, schwerer in Alkohol. Unlöslich in kalter, leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure.

3.6-Bis-dimethylamino-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-acridiniumhydroxyd $C_8H_{13}ON_3 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_7[N(CH_3)_2]_2$ (S. 488). Das Chlorid bzw. p-Toluolsulfonat gibt beim Behandeln mit Kaliumcyanid in wäbr. Lösung bei 95° und Erwärmen des Reaktionsprodukts in verdünnt-salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid auf 80° 10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-9-cyan-acridiniumchlorid (S. 680) (EHRlich, BENDA, B. 46, 1948; CASSELLA & Co., D. R. P. 269802; C. 1914 I, 720; *Frdl.* 11, 266).

3.6-Bis-acetamino-acridin $C_{17}H_{15}O_2N_3 = NC_{13}H_7(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Aus 3.6-Diamino-acridin durch Erhitzen mit Acetanhydrid auf 80—135° (BENDA, B. 45, 1796). — Grünlichgelbe Schuppen. F: 270° (GRANDMOUGIN, SMIROUS, B. 46, 3431). — $C_{17}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol) (G., S.).

2. 3.6-Diamino-2.7-dimethyl-acridin, Base des
Acridingelbs $C_{15}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel (S. 488). H_2N NH_2
Überführung in einen Schwefelfarbstoff: BASF, D. R. P. 274083; C. 1914 I, 2020; *Frdl.* 12, 524.

5. Diamine $C_n H_{2n-19} N_3$.

1. **x.x-Diamino-2.3-benzo-carbazol** $C_{16}H_{13}N_3$, s.  $\cdot 2 NH_2$ nebenstehende Formel.

Triacetylderivat $C_{22}H_{19}O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NC_{16}H_{13}(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von x.x-Dinitro-2.3-benzo-carbazol mit Zinn, Zinnchlorür, Salzsäure, Eisessig und Alkohol und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* **46**, 3715). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 300° . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol mit blauer Fluorescenz.

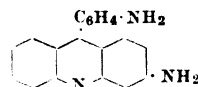
2. **2-[4.4'-Diamino-benzhydryl]-pyridin, Bis-[4-amino-phenyl]- α -pyridyl-methan** $C_{18}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel.  $\cdot CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$

2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-pyridin, Bis-[4-dimethylamino-phenyl]- α -pyridyl-methan $C_{22}H_{25}N_3 = NC_5H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von α -Pyridinaldehyd mit Dimethylanilin und Zinkchlorid (HARRIES, LÉNÁRT, *A.* **410**, 111). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 110° . — Absorptionsspektrum des bei der Oxydation mit Bleidioxyd in verd. Salzsäure entstehenden grünen Farbstoffs: H., L.

6. Diamine $C_n H_{2n-23} N_3$.

3. **Amino-9-[4-amino-phenyl]-acridin, Chrysanilin**

$C_{19}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel (*S.* 491). Zur Oberflächenspannung wäBr. Lösungen vgl. TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* **46**, 119. — Giftwirkung auf Kaulquappen: TSCH.



3-Dimethylamino-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin, Tetramethylchrysanilin $C_{23}H_{23}N_3 = NC_{19}H_{11}[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Neben 2-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-triphenylcarbinol beim Behandeln von 2-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-triphenylmethan mit gelbem Quecksilberoxyd in siedendem Xylol (O. FISCHER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **82**, 289). — Rötlich-gelbe Prismen (aus Benzol). F: $229-230^\circ$. Die Lösungen fluorescieren gelbgrün. — $C_{23}H_{23}N_3 + 2HCl$. Metallglänzende rote Nadeln. — $C_{23}H_{23}N_3 + HNO_3$. Grünschimmernde, braunrote Säulen (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{23}H_{23}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (nicht rein erhalten). Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{23}H_{23}N_3 + C_6H_3O_7N_3 + aq$ (?). Dunkelrote Nadeln.

7. Diamine $C_n H_{2n-25} N_3$.

6. **[4.4'-Diamino-benzhydryl]-chinolin, Bis-[4-amino-phenyl]-[chinolyl-(6)]-methan** $C_{22}H_{19}N_3$, s. nebenstehende

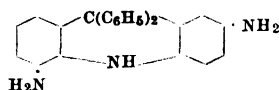
Formel. 

6-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-chinolin, Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[chinolyl-(6)]-methan $C_{26}H_{27}N_3 = NC_5H_6 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (*S.* 495). *B.* Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(6) mit Dimethylanilin und Zinkchlorid auf dem Wasserbad (HOWITZ, PHILIPP, *A.* **396**, 32). — Liefert bei der Oxydation mit Bleidioxyd einen grünen Farbstoff (Nadeln aus Alkohol).

8. Diamine $C_n H_{2n-29} N_3$.

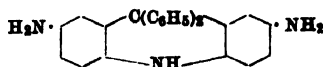
Diamine $C_{25}H_{21}N_3$.

1. **2.5-Diamino-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{25}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GOLDSTEIN, RODEL, *Helv.* **9** [1926], 774. — *B.* Bei der



Reduktion von 2.5-Dinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin (*S.* 185) mit Zinn, Zinnchlorür und Salzsäure (KEHRMANN, GO., TSCHUDI, *Helv.* **2**, 385). — Gibt bei der Oxydation in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid das entsprechende Salz des 4-Amino-9.9-diphenyl-carbazims (*S.* 664) (K., G., TSCH.).

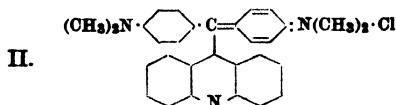
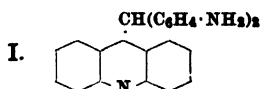
2. **2,7-Diamino-9,9-diphenyl-9,10-dihydro-acridin** $C_{25}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GOLDSTEIN, RODEL, *Helv.* 9 [1926], 774. — B. Bei der Reduktion von 2,7-Dinitro-9,9-diphenyl-9,10-dihydro-acridin (S. 185) mit Zinn, Zinnchlorür und Salzsäure (KEHRMANN, Go., TSCHUDI, *Helv.* 2, 385). — Verhält sich bei der Oxydation analog der vorangehenden Verbindung (K., G., TSCH.). — Zinn doppelsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Salzsäure (K., G., TSCH.).



9. Diamine $C_n H_{2n-31} N_3$.

9-[4,4'-Diamino-benzhydryl]-acridin $C_{30}H_{21}N_3$, Formel I.

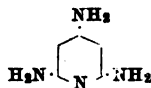
9-[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acridin $C_{30}H_{29}N_3 = NC_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. B. Bei der Reduktion von „Acridylmalachitgrün“ (Formel II; S. 665) mit



Zinkstaub in wäbr. Lösung (PORAI-KOSCHITZ, AUSCHKAP, AMSLER, *Ж.* 43, 1591; *C.* 1912 I, 1719). — Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 171—172°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

C. Triamine.

2,4,6-Triamino-pyridin $C_5H_3N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Amino-2,6-bis-p-toluolsulfamino-pyridin beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H. MEYER, v. BECK, *M.* 36, 748). — Hygroskopische Nadeln (aus Toluol). F: 185°. Unzersetzbar sublimierbar. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in heißem Benzol, Aceton und Äther. Die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Chloroplatinat. Rotgelbe, zersetzliche Nadeln.



4-Amino-2,6-bis-p-toluolsulfamino-pyridin $C_{15}H_{20}O_4N_4S_2 = NC_5H_3(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot NH_2$. B. Aus 2,6-Dichlor-4-amino-pyridin beim Erhitzen mit p-Toluolsulfamid in Gegenwart von Soda und Kupferbronze auf 180—190° (H. MEYER, v. BECK, *M.* 36, 747). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Ist bei 360° noch nicht geschmolzen; zersetzt sich bei höherer Temperatur.

D. Oxy-amine.

1. Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-5} ON$.

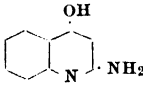
5-Amino-2-äthoxy-pyridin $C_7H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. $H_2N \cdot \text{Pyridine ring} \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Aus 5-Nitro-2-äthoxy-pyridin bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 60° (TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, *Ж.* 50, 481; *C.* 1923 III, 1020). — Fest. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft sowie bei der Destillation. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Salzsäure.

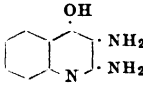
5-Acetamino-2-äthoxy-pyridin $C_9H_{12}O_2N_2 = NC_5H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 5-Amino-2-äthoxy-pyridin bei Einw. von Acetanhydrid (TSCHITSCHIBABIN, BYLINKIN, *Ж.* 50, 482; *C.* 1923 III, 1020). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 122°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

b) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

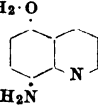
2- $[\alpha$ -Dimethylamino- γ -oxy-propyl]-indol $C_{13}H_{19}ON_2 =$
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Aus α -Dimethylamino- γ -phenoxy-butter-säure-o-toluidid beim Erhitzen mit Natriumäthylat in einer Wasserstoff-Atmosphäre auf 250° bis 300° (SALWAY, *Soc.* 103, 359). — Flüchtliges Öl. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester. — $C_{13}H_{19}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 218°. — $C_{13}H_{19}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 133°. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140°.

c) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen C_9H_7ON .1. Aminoderivate des 4-Oxy-chinolins C_9H_7ON .

2-Amino-4-oxy-chinolin $C_9H_7ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Aus [2-Nitro-benzoyl]-cyanessigsäure-äthylester beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (GABRIEL, *B.* 51, 1510).  Aus [2-Phthalimido-benzoyl]-cyanessigsäure-äthylester beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure (G., *B.* 51, 1506). Beim Kochen von [2-Phthalimido- α -methoxy-benzal]-cyanessigsäure-äthylester mit Jodwasserstoffsäure (G., *B.* 51, 1502). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser), wasserfreie Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 303° bis 304°. Sehr schwer löslich in Benzol, Essigester und Chloroform, schwer in Alkohol; löslich in Salzsäure und in Alkaliläugen. — Liefert beim Behandeln mit Alkalinitrit in salzsaurer Lösung 4-Oxo-2-imino-3-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 436). — $C_9H_7ON_2 + HBr$. Nadeln. — Chloraurat. Nadeln. — Chloroplatinat. Nadeln.

2,3-Diamino-4-oxy-chinolin $C_9H_7ON_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Aus 4-Oxo-2-imino-3-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 436) durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid (GABRIEL, *B.* 51, 1512).  Sehr schwer löslich in Wasser; löslich in Alkaliläugen. — $C_9H_7ON_3 + 2HCl$. Nadeln.

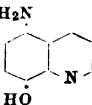
2. Aminoderivate des 5-Oxy-chinolins C_9H_7ON .

8-Amino-5-[carboxy-methoxy]-chinolin, [8-Amino-chinoly-(5)-oxy]-essigsäure $C_{11}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 8-Acet-amino-5-[carboxy-methoxy]-chinolin beim Kochen mit Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2218).  Braune Krystalle (aus salzsaurer Lösung durch Fällen mit Natriumacetat). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei ca. 225°. — Beim Diazotieren und Kuppeln mit dem Natriumsalz der 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3,6) erhält man eine purpurrote Färbung. Auf Zusatz von Ferrichlorid-Lösung tritt eine rotbraune Färbung auf.

8-Acetamino-5-oxy-chinolin $C_{11}H_{10}O_3N_2 = NC_6H_4(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus dem Sulfat des 8-Amino-5-oxy-chinolins bei Einw. von 1,1 Mol Acetanhydrid in Wasser in Gegenwart von Natriumacetat und Behandlung des Reaktionsgemisches mit Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2217). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 221° bis 227°. Schwer löslich in Wasser und Eisessig, sehr schwer in Aceton und Benzol. — Wird beim Aufbewahren an der Luft und am Licht grün. Löslich in verd. Salzsäure mit orange-gelber, in verd. Natronlauge mit olivgrüner Farbe. Gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine dunkel-olivgrüne Färbung.

8-Acetamino-5-[carboxy-methoxy]-chinolin, [8-Acetamino-chinoly-(5)-oxy]-essigsäure $C_{11}H_{10}O_4N_2 = NC_6H_4(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 8-Acetamino-5-oxy-chinolin beim Kochen mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2218). — Bräunliche Blättchen mit 1 (?) H_2O (aus Wasser). F: 255° (Zers.). — Löst sich in verd. Salzsäure sowie in Natronlauge mit blaßgrünlichgelber Farbe.

3. Aminoderivate des 8-Oxy-chinolins C_9H_7ON .

5-Amino-8-oxy-chinolin $C_9H_7ON_2$, s. nebenstehende Formel (S. 502).  B. Aus 5-Nitroso-8-oxy-chinolin (S. 405) bei längerem Kochen mit Phenylhydrazin (COHN, *J. pr.* [2] 83, 504) oder beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2219). Aus Phenetol-(4 azo 5)-[8-oxy-chinolin] (S. 698) durch Reduktion mit Zinn und Salz-

säure (Fox, *Soc.* 97, 1344). — $C_9H_9ON_2 + 2HCl$. Braune Tafeln. Zersetzt sich bei ca. 245° . Löst sich in Wasser mit orangeroter, in verd. Salzsäure mit gelber, in verd. Natronlauge mit olivgrüner Farbe. Die wäßr. Lösung wird beim Zufügen von Ferrichlorid braun.

5-Amino-8-[carboxy-methoxy]-chinolin, [5-Amino-chinolyl-(8)-oxy]-essigsäure $C_{11}H_{10}O_5N_2 = NC_9H_7(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 5-Acetamino-8-[carboxy-methoxy]-chinolin beim Kochen mit Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2220). — $C_{11}H_{10}O_5N_2 + 2HCl$. Rötlichbraune Tafeln. *F:* $160-162^\circ$ (Zers.). Löslich in Wasser mit orangeroter Farbe; bei Einw. von Ferrichlorid wird die Lösung dunkelrot. Die Lösung in verd. Salzsäure ist bräunlichgelb, die Lösung in verd. Natronlauge blaßgelb. Beim Diazotieren und Kuppeln mit dem Natriumsalz der 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) entsteht eine purpurrote Färbung.

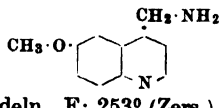
[5-Amino-chinolyl-(8)-oxy]-essigsäuremethylester $C_{12}H_{12}O_5N_2 = NC_9H_7(O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 5-Amino-8-[carboxy-methoxy]-chinolins beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Methanol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2221). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). *F:* $176-177^\circ$ (korr.). Schwer löslich in Benzol und kaltem Alkohol, löslich in Aceton. — Die Lösung in Eisessig ist rot. Mit Ferrichlorid in Wasser erhält man eine orangefarbene Färbung. Beim Diazotieren und Kuppeln mit dem Natriumsalz der 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) entsteht ein dunkelroter Farbstoff. — Di-hydrochlorid. Blaßrötliche Tafeln, die an feuchter Luft unter Abspaltung von Chlorwasserstoff rot werden.

5-Acetamino-8-oxy-chinolin $C_{11}H_{10}O_3N_2 = NC_9H_7(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsäurem 5-Amino-8-oxy-chinolin in Wasser beim Behandeln mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2219). — Prismen (aus Alkohol). *F:* $221-222^\circ$ (korr.). Unlöslich in Benzol, Aceton, Alkohol und Wasser. — Löst sich in Eisessig mit orangegelber, in verd. Säuren und verd. Alkalien mit grünlichgelber Farbe. Mit Ferrichlorid in Wasser erhält man eine blaugrüne Färbung.

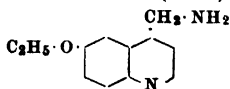
5-Acetamino-8-[carboxy-methoxy]-chinolin, [5-Acetamino-chinolyl-(8)-oxy]-essigsäure $C_{13}H_{12}O_6N_2 = NC_9H_7(O \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Acetamino-8-oxy-chinolin beim Erhitzen mit Chloressigsäure in verd. Natronlauge; die Reinigung erfolgt über das Nitrat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2219). — Orangefarbene Prismen mit $2-2.5 H_2O$; wird im Vakuum bei 100° über Schwefelsäure hellgelb. *F:* $253-255^\circ$ (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in heißem Wasser. — $C_{13}H_{12}O_6N_2 + HNO_3$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei $225-230^\circ$. Löslich in Wasser und heißem Alkohol.

2. Aminoderivate des 6-Oxy-4-methyl-chinolins $C_{10}H_9ON$.

6-Methoxy-4-aminomethyl-chinolin $C_{11}H_{11}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Methoxy-4-cyan-chinolin bei Einw. von Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 279193; *C.* 1914 II, 1174; *Frdl.* 12, 734). — Öl. Färbt sich an der Luft violett. — $C_{11}H_{11}ON_2 + 2HCl$. Nadeln. *F:* 253° (Zers.).



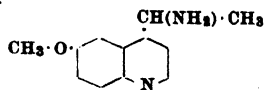
6-Äthoxy-4-aminomethyl-chinolin $C_{13}H_{13}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Äthoxy-4-cyan-chinolin bei Einw. von Wasserstoff in alkoh. Salzsäure bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 279193; *C.* 1914 II, 1174; *Frdl.* 12, 734). — Gelbgrüne Nadeln (aus Äther). *F:* 74° . — $C_{13}H_{13}ON_2 + 2HCl$. Gelbliche Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). *F:* 262° (Zers.).



3. Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$.

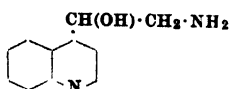
1. Aminoderivat des 6-Oxy-4-äthyl-chinolins $C_{11}H_{11}ON$.

6-Methoxy-4-[α-amino-äthyl]-chinolin $C_{13}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methyl-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-ketoxim bei Einw. von Wasserstoff in alkoh. salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Palladiumschwarz (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 285637; *C.* 1915 II, 510; *Frdl.* 12, 735). — Hellgelbes, grün fluoreszierendes Öl. *Kp₂*: $169-171^\circ$ (korr.). — $C_{13}H_{14}ON_2 + HCl$. Nadeln. *F:* $234-235^\circ$ (Zers.).



2. Aminoderivate des 4-[α-Oxy-äthyl]-chinolins $C_{11}H_{11}ON$.

4-[β-Amino-α-oxy-äthyl]-chinolin, Aminomethyl-[chinolyl-(4)]-carbinol $C_{11}H_{11}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Oximinomethyl-[chinolyl-(4)]-keton bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (KAUFMANN, KUNKLER, PEYER,



B. 46, 63). — Leicht löslich in Wasser, Äther und Chloroform. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — $C_{11}H_{13}ON_2 + 2HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther). F: 208—210° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{13}ON_2 + 2C_6H_5O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 202°. Schwer löslich in Alkohol.

4- $[\beta$ -Piperidino- α -oxy-äthyl]-chinolin, Piperidinomethyl-[chinolyl-(4)]-carbinol
 $C_{16}H_{20}ON_2 = NC_5H_9 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$. **B.** Bei der Reduktion von bromwasserstoffsäurem Piperidinomethyl-[chinolyl-(4)]-keton mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz (RABE, PASTERNAK, KINDLER, *B. 50*, 153). — Zähflüssige, gelbliche Masse. — $2C_{16}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb. F: 232° (Zers.). — Pikrat $C_{16}H_{20}ON_2 + 2C_6H_5O_7N_3$. Gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 172—174° (Zers.).

[4-Carbäthoxymethyl-3-äthyl-piperidinomethyl]-[chinolyl-(4)]-carbinol, N-{ β -Oxy- β -[chinolyl-(4)]-äthyl}-cincholoipon-äthylester $C_{22}H_{30}O_3N_2 = NC_5H_9 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N < \begin{smallmatrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. **B.** Aus [4-Carbäthoxymethyl-3-äthyl-piperidinomethyl]-[chinolyl-(4)]-keton bei Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz (RABE, PASTERNAK, KINDLER, *B. 50*, 155). — Rötliches dickes Öl. — Pikrolonat $C_{22}H_{30}O_3N_2 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. Rotbraune Krystalle.

4. Aminoderivate des 6-Oxy-3-äthyl-2-vinyl-indols $C_{12}H_{13}ON$.

6-Methoxy-3-[β -dimethylamino-äthyl]-2-vinyl-indol(P) $C_{15}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. **B.** Das Hydrochlorid entsteht aus 6-Methoxy-2-[α -methoxy-äthyl]-3-[β -dimethylamino-äthyl]-indol sowie aus 6-Methoxy-2-[α -äthoxy-äthyl]-3-[β -dimethylamino-äthyl]-indol beim Behandeln mit verd. Salzsäure (PERKIN, ROBINSON, *Soc. 115*, 957). — Braungelber Niederschlag (aus Methanol + Äther). Ist bei 300° nicht geschmolzen. Leicht löslich in Methanol und Eisessig. — $C_{15}H_{20}ON_2 + HCl$. Leicht löslich in Wasser; schwer löslich in verd. Salzsäure. — $C_{15}H_{20}ON_2 + HI$. F: 290—295° (Zers.).

Hydroxymethylat $C_{15}H_{24}O_3N_2 = HNC_5H_9(O \cdot CH_3)(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (?). **B.** Das methylschwefelsäure Salz entsteht aus 6-Methoxy-3-[β -dimethylamino-äthyl]-2-[α -methoxy-äthyl]-indol beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Benzol (PERKIN, ROBINSON, *Soc. 115*, 958). — Jodid $C_{15}H_{23}ON_2 \cdot I$. F: 290—292° (Zers.). — Methylschwefelsäures Salz. Verhalten gegen methylalkoholischer Kalilauge: P., R.

d) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.

1. Aminoderivat des 2-Methyl-3-[2-oxy-benzyl]-indols $C_{16}H_{15}ON$.

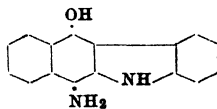
2-Methyl-3-[α -piperidino-2-oxy-benzyl]-indol $C_{21}H_{24}ON_2 =$
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} = CH(NC_5H_{10}) \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ = C \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. **B.** Aus 2-Methyl-indol beim Behandeln mit Salicylaldehyd und Piperidin in Alkohol (SCHOLTZ, *B. 46*, 2144). — Prismen (aus Aceton + Wasser). F: 201°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Aceton. — Färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft rosa.

2. Aminoderivat des 2-Methyl-3-[6-oxy-3-methyl-benzyl]-indols $C_{17}H_{17}ON$.

2-Methyl-3-[α -piperidino-6-oxy-3-methyl-benzyl]-indol $C_{22}H_{26}ON_2 =$
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} = CH(NC_5H_{10}) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH \\ = C \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. **B.** Aus 2-Methyl-indol bei der Kondensation mit 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd und Piperidin in Alkohol (SCHOLTZ, *B. 46*, 2144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°.

e) Aminoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-21} ON$.

1-Amino-4-oxy-2.3-benzo-carbazol $C_{16}H_{13}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Zinnchlorid-Doppelsalz entsteht aus 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4)-oxim-(1) beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* 46, 3720). — Bei Einw. von Luft auf die alkoh. Lösung des Zinnchlorid-Doppelsalzes entsteht eine zusätzliche Verbindung aus 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4)-imid-(1) und 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4) (S. 423). — Zinnchlorid-Doppelsalz. Gelbe Krystalle.

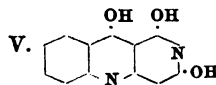
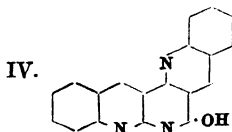
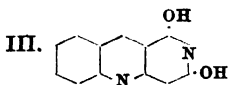
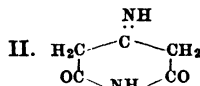
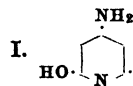


Diacetylderivat $C_{20}H_{16}O_3N_2 = C_{16}H_{10}ON_2(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat in Gegenwart von etwas Zinkstaub auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des 1-Amino-4-oxy-2.3-benzo-carbazols (KEHRMANN, OULEVAY, REGIS, *B.* 46, 3720). — Hellgelbe, grünlich fluoreszierende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf gegen 250° (unter vorangehender Zersetzung). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit hellgelber Farbe und blauer Fluorescenz.

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_n H_{2n-6} O_2 N$.

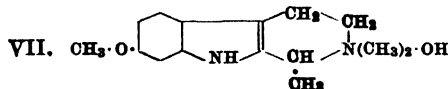
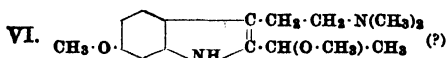
4-Amino-2.6-dioxy-pyridin bzw. **4-Imino-2.6-dioxy-piperidin** $C_6H_6O_2N_2$, Formel I bzw. II, bzw. weitere desmotrope Formen, **Glutazin** (S. 511). *B.* Zur Bildung aus β -Oxy- β -aminoglutar säure - äthylester - amid durch Kochen mit Soda. Lösung vgl. v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] 94, 203. — Liefert beim Erhitzen mit 2-Amino-benzaldehyd auf 160° oder beim Kochen mit 2-Amino-benzaldehyd in Wasser oder Eisessig 5.7-Dioxy-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (Formel III; Syst. No. 3538) und 6-Oxy-[dichinolino-2'.3':2.3;2''.3'':4.5-



pyridin] (Formel IV; Syst. No. 3842) (v. N., S., *B.* 52, 486). Beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 130–160° oder beim Kochen mit Anthranilsäure in Wasser oder Eisessig erhält man 4.5.7-Triox-2.3-benzo-1.6-naphthyridin (Formel V; Syst. No. 3636) (v. N., S., *J. pr.* [2] 94, 205).

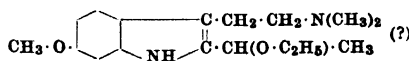
b) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_n H_{2n-9} O_2 N$.

6-Methoxy-2-[α -methoxy-äthyl]-3-[β -dimethylamino-äthyl]-indol(?) $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel VI. *B.* Aus dem Jodid oder dem methylschwefelsauren Salz des Methyl-tetrahydroharmin-hydroxymethylats (Formel VII; Syst. No. 3510) beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (O. FISCHER, *B.* 47, 104; PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 115, 945, 955). — Tafeln (aus Methanol),



Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 128–129° (P., R.), 129° (F.). Destilliert unter 10 mm Druck unzersetzt; leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Äther, Petroläther und Wasser (P., R.). — Liefert beim Behandeln mit verd. Salzsäure das Hydrochlorid des 6-Methoxy-3-[β -dimethylamino-äthyl]-2-vinyl-indols(?) (S. 655); beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Benzol erhält man das methylschwefelsaure Salz des 6-Methoxy-3-[β -dimethylamino-äthyl]-2-vinyl-indol-hydroxymethylats(?) (P., R.).

6-Methoxy-2-[α -äthoxy-äthyl]-3-[β -dimethylamino-äthyl]-indol (?) $C_{11}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem methylschwefelsauren Salz des Methyl-tetrahydroharmin-hydroxymethylats (Syst. No. 3510) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, Soc. 115, 956). — Krystalline Masse. — Liefert beim Behandeln mit Salzsäure das Hydrochlorid des 6-Methoxy-3-[β -dimethylamino-äthyl]-2-vinyl-indols (?) (S. 655).

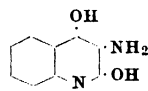


c) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

1. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_8H_7O_2N$.

1. Aminoderivate des 2,4-Dioxy-chinolins $C_8H_7O_2N$.

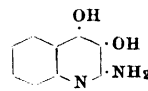
3-Amino-2,4-dioxy-chinolin $C_8H_7O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2,4-Dioxo-3-oximino-1,2,3,4-tetrahydrochinolin bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, B. 51, 1513; Höchster Farb., D. R. P. 292394; C. 1916 II, 41; *Frdl.* 13, 447) oder mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphoniumjodid (G., B. 51, 1514). Bei der Reduktion von 3-Nitro-2,4-dioxy-chinolin mit Zinn und siedender Salzsäure (G., B. 51, 1514). — Nadeln mit 1 H_2O ; ist bei 280° noch nicht geschmolzen (G.). Prismen (aus Alkohol); zersetzt sich bei etwa 270° (H. F.). Sehr schwer löslich in Wasser (G.). — Schwärzt sich beim Aufbewahren im Exsiccator (G.). Alkalische und ammoniakalische Lösungen werden an der Luft blau (H. F.; G.). Bei der Oxydation des Hydrochlorids mit Ferrichlorid in Wasser bei 80–95° entsteht Isatin (H. F.). — $C_8H_7O_2N_2 + HCl + H_2O$. Nadeln. Ist bei 285° noch nicht geschmolzen (G.). Schwer löslich in Wasser unter teilweiser Hydrolyse (H. F.). — $C_8H_7O_2N_2 + HI + H_2O$. Nadeln (aus verd. Jodwasserstoffsäure) (G.).



3-Acetamino-2,4-dioxy-chinolin $C_{11}H_{10}O_3N_2 = NC_6H_4(OH)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3-Amino-2,4-dioxy-chinolins beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat auf dem Wasserbad (GABRIEL, B. 51, 1514). — Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 200°, ist bei 285° noch nicht geschmolzen.

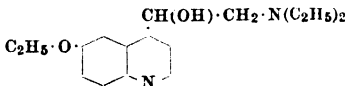
2. Aminoderivat des 3,4-Dioxy-chinolins $C_8H_7O_2N$.

2-Amino-3,4-dioxy-chinolin $C_8H_7O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxo-2-imino-3-oximino-1,2,3,4-tetrahydrochinolin mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, B. 51, 1511). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Ist gegen 300° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol; löslich in Alkalilauge. — $C_8H_7O_2N_2 + HCl + H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure).



2. Aminoderivate des 6-Oxy-4-[α -oxy-äthyl]-chinolins $C_{11}H_{11}O_2N$.

6-Äthoxy-4-[β -diäthylamino- α -oxy-äthyl]-chinolin, Diäthylaminomethyl-[6-äthoxy-chinolinyl-(4)]-carbinol $C_{11}H_{21}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diäthylaminomethyl-[6-äthoxy-chinolinyl-(4)]-keton durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (KAUFMANN, B. 46, 1836; D. R. P. 283512; C. 1915 I, 1102; *Frdl.* 12, 739). — Krystallinisch. Die schwefelsaure Lösung fluoresciert blau. — Die Lösung schmeckt bitter. — $C_{11}H_{21}O_3N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 171°. Sehr leicht löslich in Wasser.

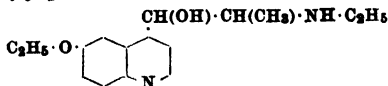


6-Methoxy-4-[β -piperidino- α -oxy-äthyl]-chinolin, Piperidinomethyl-[6-methoxy-chinolinyl-(4)]-carbinol $C_{11}H_{22}O_3N_2 = NC_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Aus dem Hydrobromid des Piperidinomethyl-[6-methoxy-chinolinyl-(4)]-ketons bei Einw. von Wasserstoff in verd. Bromwasserstoffsäure bei Gegenwart von Palladiumschwarz (RABE, PASTERNAK, KINDLER, B. 50, 151). — Krystalle (aus Äther). F: 109°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther und Petroläther, schwer löslich in kulturem Wasser.

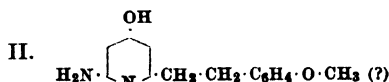
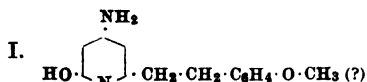
6-Äthoxy-4-[β -piperidino- α -oxy-äthyl]-chinolin, Piperidinomethyl-[6-äthoxy-chinolinyl-(4)]-carbinol $C_{15}H_{24}O_3N_2 = NC_6H_5(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. *B.* Bei Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium auf Piperidinomethyl-[6-äthoxy-chinolinyl-(4)]-keton in salzsaurer (KAUFMANN, D. R. P. 283512; C. 1915 I, 1102; *Frdl.* 12, 739) oder bromwasserstoffsaurer (K., B. 46, 1835) Lösung. — Krystalle (aus Äther oder Petroläther). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser. — Schmeckt bitter. Physiologische Wirkung: K., B. 46, 1836. — Die schwefelsaure Lösung fluoresciert hellblau und gibt auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak eine smaragdgrüne Färbung.

3. Aminoderivat des 6-Oxy-4-[α -oxy-propyl]-chinolins $C_{15}H_{13}O_2N$.

6-Äthoxy-4-[β -äthylamino- α -oxy-propyl]-chinolin, [α -Äthylamino-äthyl]-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-carbinol $C_{16}H_{21}O_3N$, s. nebenstehende Formel. **B.** Aus [α -Äthylamino-äthyl]-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-keton durch Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (KAUFMANN, D. R. P. 283512; C. 1915 I, 1102; *Frdl.* 12, 739). — Bishydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 172—176°.

d) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.

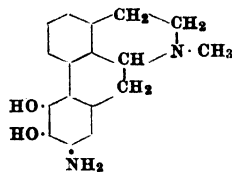
4 (oder 6) - Amino - 6 (oder 4) - oxy - 2 - [4 - methoxy - β - phenäthyl] - pyridin (P) $C_{14}H_{14}O_2N_2$, Formel I oder II. **B.** Neben anderen Produkten aus Dihydroyangonin (Ergw.



Bd. XVII/XIX, S. 354) beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 150° (BORSCHKE, GERHARDT, B. 47, 2916). — Wurde wahrscheinlich nicht ganz rein erhalten. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 235°.

e) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

2 - Amino - 3,4 - dioxy - aporphin, 2 - Amino - apomorphin $C_{17}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. **B.** Aus 2-Amino-morphinhydrochlorid (Syst. No. 4784) beim Erhitzen mit 30%iger Salzsäure im Rohr auf 130° (WIELAND, KAPPELMEIER, A. 382, 328). — Farbloser Niederschlag, der bald violett wird. Leicht löslich in Äther. Löst sich in Soda-Lösung, Ammoniak und Alkalilauge. Die Lösung in verd. Natronlauge wird beim Aufbewahren erst violett, dann braun. — $C_{17}H_{16}O_2N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 260° bis 265°. Leicht löslich in Wasser; schwer löslich in Salzsäure. Gibt mit Ferrichlorid in Wasser eine violette Färbung, die an der Luft bald in Olivgrün übergeht.



3. Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen.

x-Amino-[4-methoxy-2-(3,4-dimethoxy- β -phenäthyl)-chinolin], **Aminogalipin** $C_{20}H_{22}O_3N_2$. Über eine als Aminogalipin aufgefaßte Verbindung siehe bei Nitrogalipin (S. 251).

E. Oxo-amine.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON$.

3-Benzalaminopiperidon-(2) $C_{11}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ H_2C \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$. **B.** Aus

3-Amino-piperidon-(2) (*Hptw.*, S. 515) und Benzaldehyd (E. FISCHER, BERGMANN, A. 398, 115). — Fast farblose Krystalle (aus Benzol oder aus Benzol + Petroläther). F: ca. 140° bis 142° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol, schwerer in Äther. Löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung.

b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-5} ON$.

2-Aminoacetyl-pyrrol $C_5H_7ON_2 = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \end{array}$ *B.* Aus 2-Chloracetyl-pyrrol und konz. Ammoniak im Rohr bei 90—95° (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 264). — Dunkelgelbe Blättchen (aus Benzol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, sehr schwer löslich in Ligroin und in heißem Wasser. Löslich in verd. Salzsäure. — Reduziert FEHLINGSche Lösung, ammoniakalische Silber-Lösung, Goldchlorid, Platinchlorid und Palladiumchlorid.

N- α -Pyrrolylmethyl-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_2N_2 = C_5H_5N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_4H_4N$. — Chlorid $C_{11}H_{11}ON_2 \cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chloracetyl-pyrrol mit Pyridin bis zum beginnenden Sieden (ODDO, MOSCHINI, *G.* **42** II, 263). Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 135°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Petroläther, Benzol und Ligroin. Liefert bei Behandlung mit Kalilauge ockergelbe Krystalle, die unter Zersetzung gegen 153° schmelzen, löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Petroläther und beim Aufbewahren der Lösung in Benzol oder beim Zufügen von Petroläther zu der Lösung in Benzol ein amorphes, schwer lösliches Produkt, das bei 80° unter Zersetzung schmilzt, geben. — Chloroaurat. Gelbbraun, krystallinisch. — Chloroplatinat. Orangegelb, krystallinisch.

c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-9} ON$.1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_8H_7ON .1. *Aminoderivate des Oxindols* C_8H_7ON .

3-Amino-oxindol $C_8H_7ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} CH(NH_2) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{array} CO$ (*S.* 518). Gibt bei der Oxydation mit Luft oder mit Kaliumferricyanid in wäbr. Lösung Isatin und geringe Mengen Isoindigo (A. MEYER, *C. r.* **167**, 1071). Gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd ein orangefarbenes Kondensationsprodukt.

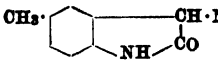
3-Anilino-oxindol $C_{14}H_{11}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} CH(NH \cdot C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{array} CO$. *B.* Durch Reduktion von Isatin- β -anil mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge in Leuchtgas-Atmosphäre (PUMMERER, GÖTTLER, *B.* **43**, 1380). — Prismen (aus Benzol). *F.*: 192°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther. — Wird in siedendem Benzol langsam, in kaltem Pyridin rasch oxydiert.

2. *Aminoderivate des Indoxyls* C_8H_7ON .

2-Anilino-indoxyl $C_{14}H_{11}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{array} CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Reduktion von Isatin- α -anil mit $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Leuchtgas-Atmosphäre (PUMMERER, GÖTTLER, *B.* **43**, 1381). — Citronengelbe Prismen. *F.*: 115—116°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Ist in feuchtem Zustand leicht oxydierbar. Wird durch kalte alkalische $Na_2S_2O_4$ -Lösung nur sehr langsam reduziert. Gibt bei Einw. von Schwefelammonium-Lösung in der Kälte Indoxyl, in der Hitze Indigo. Liefert bei Einw. von heißer verdünnter Salzsäure, von siedender verdünnter Essigsäure oder Eisessig + Acetanhydrid oder von siedender Benzoesäure-Lösung Indigo und das Indirubin-monoanil $C_6H_4 \begin{array}{c} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array} C : C \begin{array}{c} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C : N \cdot C_6H_5 \end{array} NH$; die letztgenannte Verbindung entsteht auch bei der Umsetzung von 2-Anilino-indoxyl mit Indoxylsäure in heißer alkalischer Lösung und nachfolgender Luftoxydation.

2-[4-Dimethylamino-anilino]-indoxyl $C_{16}H_{17}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{array} CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Reduktion von Isatin- α -[4-dimethylamino-anil] mit $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Leuchtgas-Atmosphäre (PUMMERER, GÖTTLER, *B.* **43**, 1382). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). *F.*: 150—155°. Leicht löslich in Pyridin, schwer in anderen Lösungsmitteln unter Rotfärbung. — Oxydiert sich in feuchtem Zustand an der Luft unter Grünfärbung. Gibt bei Behandlung mit Säuren geringe Mengen Indirubin.

2. Aminoderivat des 5-Methyl-oxindols C_9H_9ON .

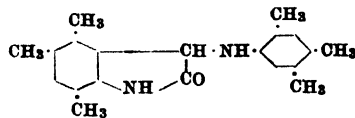
3-p-Toluidino-5-methyl-oxindol $C_{16}H_{16}ON_2$, s.  nebenstehende Formel (S. 519). B. Durch Reduktion von 5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(3) mit $Na_2S_2O_4$ in 2%iger Natronlauge (PUMMERER, GÖTTLER, B. 43, 1380). — F: 172—173°. Sehr schwer löslich in heißer Natronlauge.

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{11}H_{13}ON$.1. Aminoderivat des 4-Methyl-2-phenyl-pyrrolidons-(5) $C_{11}H_{13}ON$.

4-Methylamino-1.4-dimethyl-2-phenyl-pyrrolidon-(5) $C_{13}H_{18}ON_2 = (CH_3 \cdot NH)(CH_3)C \text{---} CH_2 \text{---} OC \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_5$ (S. 520). — Salz der Chloressigsäure $C_{13}H_{18}ON_2 + 2C_2H_3O_2Cl$. Tafeln (aus Benzol + etwas Methanol). Schmilzt unscharf bei 131—133° (KOHN, M. 34, 1739).

2. Aminoderivat des 4.5.7-Trimethyl-oxindols $C_{11}H_{13}ON$.

3-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-4.5.7-trimethyl-oxindol $C_{20}H_{24}ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Pseudocumidin mit dichloressigsäurem Kalium und Natriumacetat in wäbr. Lösung auf dem Wasserbad (HELLER, A. 375, 278). — Nadeln (aus Äthylbromid oder Essigester). Zersetzt sich gegen 205° (H., A. 375, 278). — Liefert beim Behandeln mit Jod oder Chromtrioxyd in heißem Eisessig 4.5.7-Trimethyl-isatin (H., A. 375, 278; B. 51, 1280).

d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.1. Aminoderivate des 3-Oxo-indolenins C_9H_9ON .

2-Anilino-3-oxo-indolenin $C_{14}H_{13}ON_2 = C_6H_5 \text{---} \text{C}(\text{CO}) \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Isatin- α -anil, S. 350.

2-Methylanilino-3-oxo-indolenin, Isatin- α -methylanilid $C_{15}H_{13}ON_2 = C_6H_5 \text{---} \text{C}(\text{CO}) \text{---} \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot C_6H_5$. B. Aus Isatinchlorid und Methylanilin in Benzol (PUMMERER, B. 44, 340, 345). — Blauviolette Tafeln (aus Petroläther). F: 103—104°. Läßt sich der Lösung in Benzol durch 30%ige Essigsäure entziehen. — Gibt mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung eine Küpe. Wird durch Erwärmen mit Wasser, verd. Alkohol oder verd. Salzsäure sowie durch Einw. von kalter verdünnter Natronlauge in Isatin und Methylanilin gespalten. Geht bei der Einw. von wasserfreiem Methanol in eine gelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 262° über, die sich in warmer Natronlauge farblos löst und die Indophenin-Reaktion zeigt. — Bildet mit kalter verdünnter Salzsäure ein rotbraunes Hydrochlorid. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. Gibt mit $NaHSO_3$ eine farblose, schwer lösliche Verbindung.

2-Naphthylamino-3-oxo-indolenine $C_{19}H_{15}ON_2 = C_6H_5 \text{---} \text{C}(\text{CO}) \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_{10}H_7$ sind desmotrop mit den Isatin- α -naphthylimiden, S. 351.

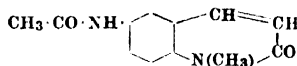
2-[4-Dimethylamino-anilino]-3-oxo-indolenin $C_{16}H_{15}ON_2 = C_6H_5 \text{---} \text{C}(\text{CO}) \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ist desmotrop mit Isatin- α -[4-dimethylamino-anil], S. 351.

5-Chlor-2-anilino-3-oxo-indolenin $C_{14}H_9ON_2Cl = C_6H_5 \text{---} \text{C}(\text{CO}) \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 5-Chlor-isatin-anil-(2), S. 358.

5.7-Dibrom-2-anilino-3-oxo-indolenin $C_{14}H_7ON_2Br_2 = C_6H_5 \text{---} \text{C}(\text{CO}) \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 5.7-Dibrom-isatin-anil-(2), S. 361.

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_9H_7ON .1. *Aminoderivat des Chinolons-(2)* C_9H_7ON .

1-Methyl-6-acetamino-chinolon-(2), **1-Methyl-6-acet-amino-carbostyryl** $C_{13}H_{15}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (S. 522). B. Bei der Oxidation von 6-Acetamino-chinolin-jodmethylat mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (DECKER, KAUFMANN, *J. pr.* [2] 84, 442).

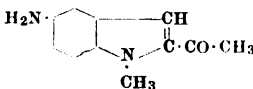
2. *Aminoderivate des Chinolons-(4)* C_9H_7ON .

2-Amino-chinolon-(4) $C_9H_7ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH} \\ \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2-Amino-4-oxy-chinolin, S. 653.

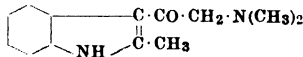
2,3-Diamino-chinolon-(4) $C_9H_7ON_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2,3-Diamino-4-oxy-chinolin, S. 653.

3. Aminoderivat des 2-Acetyl-indols $C_{10}H_9ON$.

1-Methyl-5-amino-2-acetyl-indol $C_{11}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 1-Methyl-5-nitro-2-acetyl-indol mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid-Lösung in Äther (DIELS, DÜRST, *B.* 47, 289). — Olivgrüne Blättchen (aus Methanol). F: 173°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Benzol, Alkohol, Essigester und Aceton. — $C_{11}H_{12}ON_2 + HCl$. Gelblichbraune Nadeln (aus verd. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt in wäbr. Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

4. Aminoderivate des 2-Methyl-3-acetyl-indols $C_{11}H_{11}ON$.

2-Methyl-3-dimethylaminoacetyl-indol $C_{13}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Methyl-3-chloracetyl-indol und Dimethylamin in Alkohol im Rohr bei 100° (SALWAY, *Soc.* 103, 355). — Prismen (aus Alkohol). F: 201°. Schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leichter in Alkohol. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 258°.

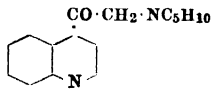


Dimethyl-bis- $\{\beta$ -oxo- β -[2-methyl-indolyl-(3)]-äthyl}-ammoniumhydroxyd $C_{24}H_{27}O_3N_3 = \left[C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 - \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right]_2 N(CH_3)_2 \cdot OH$. — Chlorid $C_{24}H_{26}O_3N_3 \cdot Cl$. B. Neben

2-Methyl-3-dimethylaminoacetyl-indol aus 2-Methyl-3-chloracetyl-indol und Dimethylamin in Alkohol im Rohr bei 100° (S., *Soc.* 103, 355). Prismen (aus Eisessig). F: 270° (Zers.). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

e) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON$.

4-Piperidinoacetyl-chinolin, Piperidinomethyl-[chinolyl-(4)]-keton $C_{16}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Brom-acetyl-chinolin-hydrobromid und Piperidin in Benzol (RABE, PASTERNAK, KINDLER, *B.* 50, 153). — Dickes gelbes Öl. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumschwarz Piperidinomethyl-[chinolyl-(4)]-carbinol. — $C_{16}H_{18}ON_2 + HBr$. F: 178° (Zers.). — $C_{16}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe bis gelbbraune Krystalle (aus Wasser). Erweicht bei ca. 223°, schmilzt unter Zersetzung bei ca. 263°. — Pikrat $C_{16}H_{18}ON_2 + 2C_6H_5O_7N_3$. Braungelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 133—134° (Zers.).

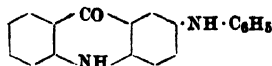


[4-Carbäthoxymethyl-3-äthyl-piperidinomethyl]-[chinolyl-(4)]-keton, N- $\{\beta$ -Oxo- β -[chinolyl-(4)]-äthyl}-cincholoiponäthylester $C_{22}H_{28}O_5N_2 = NC_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(C_2H_5) \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Cincholoiponäthylester (S. 487) und 4-Bromacetyl-chinolin-hydrobromid in Benzol in der Kälte (R., P., K., *B.* 50, 154). — Rötliches Öl. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladiumschwarz N- $\{\beta$ -Oxy- β -[chinolyl-(4)]-äthyl}-cincholoiponäthylester (S. 655). — $C_{22}H_{28}O_5N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraunes Krystallpulver. F: 197° (Zers.). — Pikrolonat $C_{22}H_{28}O_5N_2 + 2C_{10}H_8O_5N_4$. F: 146—147°.

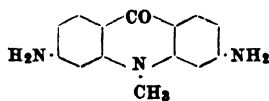
f) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.1. Aminoderivate des Acridons $C_{13}H_9ON$.

2-Anilino-acridon $C_{15}H_{11}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erwärmen von 4'-Anilino-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf ca. 85° (KALB, *B.* 43, 2213). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 303—305°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in siedendem Alkohol, schwer in Aceton, sehr schwer in Benzol und Äther. Die Lösungen sind gelb und fluorescieren grün. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd in Gegenwart von Calciumchlorid in Äther „Dehydro-2-phenylamino-acridon“ (S. 419). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlich und fluoresciert blau. — $C_{15}H_{11}ON_2 + HCl$. Rote Tafeln (aus verd. Salzsäure). Färbt sich beim Erhitzen gelb. Unlöslich in Wasser; löst sich in Alkohol unter Dissoziation mit gelber Farbe.



10-Methyl-3.6-diamino-acridon $C_{14}H_{13}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cyantrypaflavin (S. 680) durch Behandlung mit warmer verdünnter Natronlauge (EHRlich, BENDA, *B.* 46, 1945). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). *F.*: ca. 308° (unkorr.; Dunkelfärbung). Leicht löslich in kaltem Methanol und in heißem Alkohol, löslich in Eisessig, schwer löslich in siedendem Wasser; die wäßrigen und alkoholischen Lösungen sind farblos und fluorescieren violett, die Lösung in Eisessig ist gelblich und fluoresciert grün. Leicht löslich in verd. Salzsäure mit gelber Farbe; die Lösung zeigt beim Verdünnen mit viel Wasser schwache gelbgrüne, beim Verdünnen mit viel Alkohol starke himmelblaue Fluoreszenz. Gibt bei Reduktion mit Natriumamalgam und Methanol und nachfolgender Oxydation mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung geringe Mengen Trypaflavin. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und 1*n*-Salzsäure bei 50° 3.6.3'.6'-Tetraamino-diacridyl-(9.9')-bis-chlormethylat-(10.10') („Bis-trypaflavin“, Syst. No. 3767). Gibt mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure eine eosinfarbene Diazo-Lösung, die mit R-Salz einen roten Azofarbstoff liefert.



B. Aus Cyantrypaflavin (S. 680) durch Behandlung mit warmer verdünnter Natronlauge (EHRlich, BENDA, *B.* 46, 1945). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). *F.*: ca. 308° (unkorr.; Dunkelfärbung). Leicht löslich in kaltem Methanol und in heißem Alkohol, löslich in Eisessig, schwer löslich in siedendem Wasser; die wäßrigen und alkoholischen Lösungen sind farblos und fluorescieren violett, die Lösung in Eisessig ist gelblich und fluoresciert grün. Leicht löslich in verd. Salzsäure mit gelber Farbe; die Lösung zeigt beim Verdünnen mit viel Wasser schwache gelbgrüne, beim Verdünnen mit viel Alkohol starke himmelblaue Fluoreszenz. Gibt bei Reduktion mit Natriumamalgam und Methanol und nachfolgender Oxydation mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung geringe Mengen Trypaflavin. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und 1*n*-Salzsäure bei 50° 3.6.3'.6'-Tetraamino-diacridyl-(9.9')-bis-chlormethylat-(10.10') („Bis-trypaflavin“, Syst. No. 3767). Gibt mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure eine eosinfarbene Diazo-Lösung, die mit R-Salz einen roten Azofarbstoff liefert.

10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-acridon $C_{18}H_{21}ON_2$ =

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_5 \cdot \langle \begin{smallmatrix} CO \\ N(CH_3)_2 \end{smallmatrix} \rangle \cdot C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-9-cyan-acridiniumchlorid (Cyanacridiniumorange, S. 680) bei kurzem Erwärmen mit verd. Natronlauge (EHRlich, BENDA, *B.* 46, 1949). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 275—276° (unkorr.). Leicht löslich in Chloroform, Essigester und heißem Toluol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. Die Lösungen in Alkohol und Essigester fluorescieren stark, die in Chloroform schwach violett; die Lösungen in Äther und Toluol fluorescieren nicht. Die Lösung in Alkohol nimmt bei Zusatz von verd. Salzsäure gelbe Farbe und grüne Fluoreszenz an. Löst sich in siedender verdünnter Salzsäure mit orangegelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und warmer verdünnter Salzsäure 3.6.3'.6'-Tetrakisdimethylamino-diacridyl-(9.9')-bis-chlormethylat-(10.10') („Bis-acridiniumorange“, Syst. No. 3767). — Die fast farblose Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert stark blaugrün und wird beim Verdünnen mit Wasser unter Verlust der Fluoreszenz gelb.

2. Aminoderivate des 2-Phenyl-indoxyls $C_{14}H_{11}ON$.

2-Amino-2-phenyl-indoxyl (?) $C_{14}H_{11}ON_2$ (?) = $C_6H_5 \cdot \langle \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} \rangle \cdot C(C_6H_5) \cdot NH_2$ (?). *B.* Aus

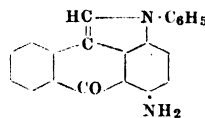
3-Oxo-2-phenyl-indolenin (S. 315) und Ammoniak in Äther (KALB, BAYER, *B.* 45, 2160). — Gelbe Krystalle (aus Äther). Färbt sich bei 93° rötlich und schmilzt bei 168°. Ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol unter teilweiser Zersetzung. — Wird beim Kochen mit Wasser oder Toluol vollständig gespalten. Wird durch verd. Säuren schon in der Kälte zersetzt.

2-Anilino-2-phenyl-indoxyl (?) $C_{20}H_{15}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot \langle \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} \rangle \cdot C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (?). *B.*

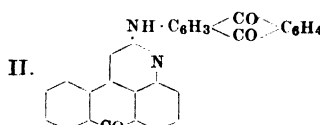
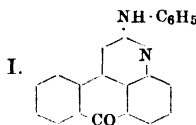
Aus 3-Oxo-2-phenyl-indolenin und Anilin (KALB, BAYER, *B.* 45, 2161). — Gelbe Krystalle (aus Äther). *F.*: ca. 134°. Ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol.

g) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-21} ON$.

1-Phenyl-5-amino-3.4(CO)-benzoylen-indol $C_{21}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus N-Phenyl-N-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-glycin beim Kochen mit Acetanhydrid (Höchstes Farbw., D. R. P. 270789; C. 1914 I, 1235; *Frdd.* 11, 574). — Gelb. Löslich in Alkohol und Chloroform mit gelbgrüner Fluoreszenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit weinroter, in rauchender Schwefelsäure mit braunroter, in Chlorsulfonsäure mit braunvioletter Farbe. Unlöslich in Alkalien.

h) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-23} ON$.

2-Anilino-4.5(CO)-benzoylen-chinolin $C_{22}H_{14}ON_2$, Formel I. B. Aus 2-Chlor-4.5(CO)-benzoylen-chinolin und Anilin in Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferjodür bei Siedetemperatur (Höchstes Farbw., D. R. P. 256297; C. 1913 I, 758; *Frdd.* 11, 579). — Orangebraune Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 227—229°. Ziemlich leicht löslich in Anilin, löslich in Benzol und Pyridin, sehr schwer löslich in Alkohol; die Lösungen sind braungelb. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orange-roter Farbe. — Gibt beim Sulfurieren einen gelben Wollfarbstoff.



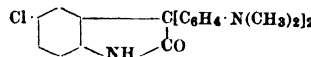
2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-4.5(CO)-benzoylen-chinolin $C_{30}H_{18}O_3N_2$, Formel II. B. Aus 2-Chlor-4.5(CO)-benzoylen-chinolin und 1-Amino-anthrachinon bei Gegenwart von Natriumacetat und Kupferjodür in siedendem Nitrobenzol (H. F., D. R. P. 256297; C. 1913 I, 758; *Frdd.* 11, 579). — Orangebraune Krystalle (aus Pyridin oder Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in heißem Pyridin oder Nitrobenzol, unlöslich in siedendem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in siedendem Nitrobenzol einen orange-farbenen Küpenfarbstoff.

i) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-25} ON$.

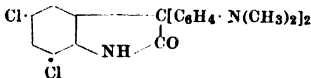
3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol, Dimethylanilinisatin $C_{24}H_{25}ON_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2 \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix} CO$ (S. 527). Liefert bei Oxydation mit Bleidioxid und Essigsäure und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak 2-Amino-4'-4''-bis-dimethylamino-fuchson (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 405) (DANAILA, C. r. 149, 794; C. 1910 I, 1148).

1-Acetyl-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol, Acetyl-dimethylanilin-isatin $C_{26}H_{27}O_2N_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2 \diagdown \\ N(CO \cdot CH_3) \end{matrix} CO$ (S. 528). Oxydation mit Bleidioxid in essigsaurer Lösung: DANAILA, C. 1910 I, 1148.

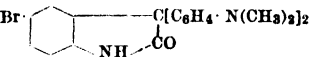
5-Chlor-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol $C_{24}H_{24}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 5-Chlor-isatin mit Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 105° (DANAILA, C. 1910 I, 1148). — Krystalle. F: 247—248°. — Liefert bei Oxydation mit Bleidioxid und Essigsäure und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak 5-Chlor-2-amino-4'-4''-bis-dimethylamino-fuchson.



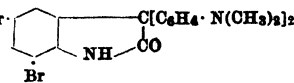
5.7-Dichlor-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol $C_{24}H_{22}ON_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5.7-Dichlor-isatin und Dimethylanilin bei Gegenwart von Zinkchlorid bei 105° (DANAILA, C. 1910 I, 1148). — F: 290° bis 291°. — Liefert bei Oxydation mit Bleidioxid und Essigsäure und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak 3.5-Dichlor-2-amino-4'-4''-bis-dimethylamino-fuchson.



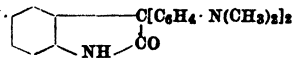
5-Brom-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol $C_{24}H_{24}ON_3Br$, s. nebenstehende Formel. B. Analog der vorangehenden Verbindung (DANAILA, C. 1910 I, 1148). — Mikroskopische Krystalle (aus wäbr. Pyridin). F: 273—274°. — Liefert bei Oxydation mit Bleidioxid und Essigsäure und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak 5-Brom-2-amino-4'-4''-bis-dimethylamino-fuchson.



5.7-Dibrom-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol $C_{24}H_{22}ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DANAILA, *C.* 1910 I, 1148). — Mikroskopische Krystalle. F: 305—306°. Leicht löslich in Pyridin, löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren, sehr schwer in Oxalsäure-Lösung. — Liefert bei Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak 3.5-Dibrom-2-amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson.

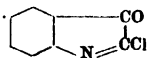


5-Nitro-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol $C_{24}H_{24}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DANAILA, *C.* 1910 I, 1148). — Gelbe mikroskopische Krystalle (aus wäbr. Pyridin). F: 248—249°. — Liefert bei Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak 5-Nitro-2-amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson.



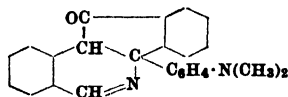
k) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON$.

2-Chlor-5-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-indolenin, **5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatinchlorid** $C_{25}H_{24}ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin und Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol (REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* 372, 279). — Nicht rein erhalten. Grünes Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). Löslich in siedendem absolutem Alkohol, schwer löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Glucose und verd. Natronlauge 5.5'-Bis-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-indigweiß (Syst. No. 3773a). Wird durch Wasser unter Bildung von 5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin zersetzt.



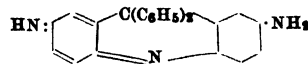
l) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}ON$.

3-[4-Dimethylamino-phenyl]-3.4(CO)-benzoylen-3.4-dihydro-isochinolin $C_{24}H_{29}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 481.

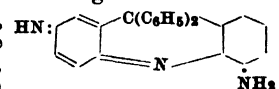


m) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}ON$.

7-Amino-2-imino-9.9-diphenyl-2.9-dihydro-acridin, **„2-Amino-9.9-diphenyl-carbazim“** $C_{25}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Eisenchlorid-Doppelsalz entsteht bei der Oxydation von 2.7-Diamino-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung; man erhält die freie Base durch Behandeln des Doppelsalzes mit Ammoniak (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 389, 390). — Goldglänzende, kupferrote Blättchen (aus Äther). Schmilzt unter Zersetzung beim 240—250°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol mit gelblicherer Farbe und gelber Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün in Blau übergeht. — Ist diazotierbar. Die Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. — Hydrochlorid. Grüne, metallglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig mit grünblauer Farbe. Färbt tannierte Baumwolle bläulichgrün. — $2C_{25}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Grüne, metallglänzende Krystalle. Löslich in Wasser mit grünblauer Farbe.

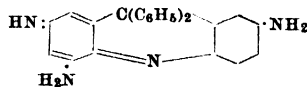


5-Amino-2-imino-9.9-diphenyl-2.9-dihydro-acridin, **„4-Amino-9.9-diphenyl-carbazim“** $C_{25}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Zur Konstitution vgl. GOLDSTEIN, RODEL, *Helv.* 9 [1926], 774. — *B.* Das Eisenchlorid-Doppelsalz entsteht bei der Oxydation von 2.5-Diamino-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung; man erhält die freie Base durch Behandeln des Doppelsalzes mit Natriumdicarbonat-Lösung in Gegenwart von Äther (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 387, 388). — Dunkelrote, wahrscheinlich wasserhaltige Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther mit dunkelroter Farbe (K., G., TSCH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlich-

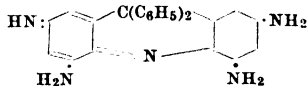


braun und wird bei Zusatz von wenig Wasser citronengelb, bei Zusatz von viel Wasser grün (K., G., TSCH.). — Ist diazotierbar (K., G., TSCH.). Die Salze zersetzen sich beim Aufbewahren der Lösungen, rasch beim Kochen, unter Bildung dunkelblauer, in Wasser unlöslicher Produkte (K., G., TSCH.). — $C_{25}H_{19}N_3 + HCl$. Dunkelolivgrün, krystallinisch (K., G., TSCH.). — Eisenchlorid-Doppelsalz. Dunkelolivgrün (K., G., TSCH.). — $2C_{25}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgrüne Krystalle. Fast unlöslich in Wasser (K., G., TSCH.).

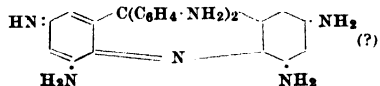
4.7-Diamino-2-imino-9.9-diphenyl-2.9-dihydro-acridin, „2.5-Diamino-9.9-diphenyl-carbazim“ $C_{25}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GOLDSTEIN, VAYMATCHAR, *Helv.* 11 [1928], 246. — B. Aus 2.4.7-Trinitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin durch Reduktion mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure und nachfolgende Oxydation mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung; man erhält die freie Base durch Behandeln des entstandenen Eisenchlorid-Doppelsalzes mit Ammoniak in Gegenwart von Äther (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 390). — Rot. Löslich in Äther mit dunkelorange-roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe, die beim Verdünnen über Rosa in Violett übergeht (K., G., TSCH.). — $C_{25}H_{20}N_4 + HCl$ (bei 125°). Kupferglänzende Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser mit violetter Farbe (K., G., TSCH.). Färbt tannierte Baumwolle violett. — Chloroplatinat. Schwarzviolette mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser (K., G., TSCH.).



4.5.7-Triamino-2-imino-9.9-diphenyl-2.9-dihydro-acridin, „2.4.5-Triamino-9.9-diphenyl-carbazim“ $C_{25}H_{21}N_5$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.4.5.7-Tetranitro-9.9-diphenyl-9.10-dihydro-acridin durch Reduktion mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure und nachfolgende Oxydation mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung; man erhält die freie Base durch Behandeln des entstandenen Eisenchlorid-Doppelsalzes mit Natronlauge in Gegenwart von Äther (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 391, 392). — Bronze glänzende Blättchen (aus Äther). Löslich in Wasser mit blauer Farbe, in Äther mit violetter Farbe. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe, die beim Verdünnen über Rosa in Violett, beim Neutralisieren in Blau übergeht. — $C_{25}H_{21}N_5 + HCl$. Kupferglänzende Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser mit blauer Farbe. Färbt tannierte Baumwolle blau.

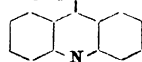


4.5.7-Triamino-2-imino-9.9-bis-[4-amino-phenyl]-2.9-dihydro-acridin (?), „2.4.5-Triamino-9.9-bis-[4-amino-phenyl]-carbazim“ (?) $C_{25}H_{23}N_7$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2.4.5.7-Tetranitro-9.9-bis-[4-nitro-phenyl]-9.10-dihydro-acridin (?) mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure und nachfolgende Oxydation mit Luft in alkal. Lösung (KEHRMANN, GOLDSTEIN, TSCHUDI, *Helv.* 2, 392). — Löslich in Wasser mit blauer, in Äther mit rotvioletter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe, die beim Verdünnen über Rosa und Violett in Blau übergeht. — $C_{25}H_{23}N_7 + HCl$ (bei 125°). Fast schwarze, metallglänzende Prismen. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser mit dunkelblauer Farbe. Färbt tannierte Baumwolle dunkelblau.



n) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}ON$.

Verbindung $C_{26}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. B. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C : C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$ Durch Kondensation von Acridin-aldehyd-(9) mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad und nachfolgende Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure (PORAI-KOSCHITZ, AUSCHKAP, AMSLER, *Jk.* 43, 1589; *C.* 1912 I, 1719). — Nicht rein erhalten. Grüne, bronzeglänzende Tafeln (aus Natriumchlorid-Lösung). Absorptionsspektrum der Base in wäßr. Lösung und des Chlorids in alkoholischer und wäßrig-salzsaurer Lösung: P.-K., AU., A., *Jk.* 43, 1595; *C.* 1912 I, 1719. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Wasser 9-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acridin. Geht bei Einw. von Natronlauge allmählich in eine violette Substanz über. — Färbt tannierte Baumwolle etwas bläulicher als Malachitgrün. — Chlorid („Acridylmalachitgrün“). Bronzeglänzendes amorphes Pulver.



o) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-41}ON$.

3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-5-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-oxindol $C_{41}H_{45}ON_5$, s. nebenstehende Formel.

B. Aus 5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin und Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BREUNING, A. 372, 282). — Gelbrot, kristallinisch (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich bei 100—120°. Löslich in der Kälte in Benzol, Pyridin, Chloroform und Essigester, in der Hitze in Toluol und Alkohol; sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei Oxydation mit Chloranil in siedendem Alkohol und nachfolgender Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 4-Amino- $\omega.\omega.\omega'.\omega'$ -tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-*m*-xylol (Ergw. Bd. XIII/XIV, S. 106).

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

Inakt. Anilinobernsteinsäure-anil $C_{16}H_{14}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$ (S. 529).

B. Durch Einw. von Anilin auf Fumarsäure bei 140—150°, auf Fumarsäuremonomethylester bei 100° und auf Fumarsäuredimethylester oder -diäthylester bei 125° (WARREN, GROSE, Am. Soc. 34, 1603). — F: 210—211°.

Methylanilinobernsteinsäure-anil $C_{17}H_{16}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$ *B.*

Aus Maleinanil und Methylanilin bei 100° (W., G., Am. Soc. 34, 1611). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°.

o-Toluidinobernsteinsäure-o-tolyimid $C_{18}H_{18}O_2N_2 =$

$\begin{array}{c} H_2C \text{---} CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$ *B.* Aus 1 Mol Fumarsäure und 2 Mol o-Toluidin

bei 120° (W., G., Am. Soc. 34, 1605). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

m-Toluidinobernsteinsäure-m-tolyimid $C_{18}H_{18}O_2N_2 =$

$\begin{array}{c} H_2C \text{---} CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$ *B.* Aus Fumarsäure und m-Toluidin bei 120° (W., G.,

Am. Soc. 34, 1605). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Äther und Ligroin.

p-Toluidinobernsteinsäure-p-tolyimid $C_{18}H_{18}O_2N_2 =$

$\begin{array}{c} H_2C \text{---} CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$ *B.* Aus Fumarsäure und p-Toluidin bei 150° (W., G.,

Am. Soc. 34, 1605). — Farblose Nadeln (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 209° bis 211°. Löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

Benzylaminobernsteinsäure-benzylimid $C_{18}H_{18}O_2N_2 =$

$\begin{array}{c} H_2C \text{---} CH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \end{array}$ *B.* Aus Fumarsäure oder Fumarsäurediäthylester

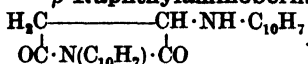
und Benzylamin bei 150° (W., G., Am. Soc. 34, 1608). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Leicht löslich in heißem Benzol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin. Schmeckt bitter.

asymm.-m-Xylidinobernsteinsäure-[2.4-dimethyl-anil] $C_{30}H_{22}O_2N_2 =$

$\begin{array}{c} H_2C \text{---} CH \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N[C_6H_2(CH_3)_2] \cdot CO \end{array}$ *B.* Aus Fumarsäure und asymm.-m-Xylidin bei 160°

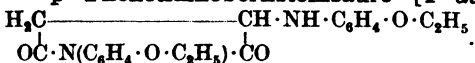
(W., G., Am. Soc. 34, 1606). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig.

β -Naphthylaminobernsteinsäure - β -naphthylimid $C_{24}H_{18}O_3N_2 =$



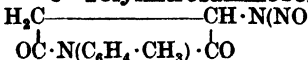
B. Aus Fumarsäure und β -Naphthylamin bei mehrstündigem Erhitzen (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1604). — Farblose Krystalle (aus Aceton oder Alkohol), gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 250—255° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

p-Phenetidinobernsteinsäure - [4-äthoxy-anil] $C_{20}H_{22}O_4N_2 =$



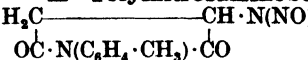
B. Aus Fumarsäure und p-Phenetidin bei 150° (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1608). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204—205°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Chloroform, schwer in heißem Benzol, Äther und Ligroin.

o-Tolynitrosaminobernsteinsäure - o-tolyimid $C_{18}H_{17}O_3N_3 =$



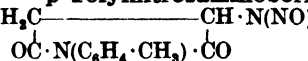
B. Aus o-Toluidinobernsteinsäure-o-tolyimid durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Essigsäure (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1605). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Benzol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

m-Tolynitrosaminobernsteinsäure - m-tolyimid $C_{18}H_{17}O_3N_3 =$



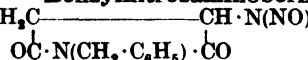
B. Analog der vorangehenden Verbindung (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1605). — Tafeln (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther.

p-Tolynitrosaminobernsteinsäure - p-tolyimid $C_{18}H_{17}O_3N_3 =$



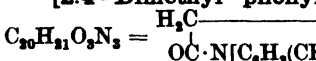
B. Analog den vorangehenden Verbindungen (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1606). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther.

Benzylnitrosaminobernsteinsäure - benzylimid $C_{18}H_{17}O_3N_3 =$



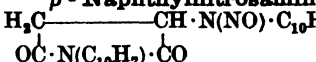
B. Analog den vorangehenden Verbindungen (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1608). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther.

[2,4-Dimethyl-phenylnitrosamino]-bernsteinsäure - [2,4-dimethyl-anil]



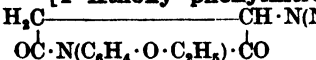
B. Analog den vorangehenden Verbindungen (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1606). — Gelb, undeutlich krystallinisch (aus sehr verd. Alkohol). Schmilzt unscharf bei 80—90°. Sehr leicht löslich.

β -Naphthylnitrosaminobernsteinsäure - β -naphthylimid $C_{24}H_{17}O_3N_3 =$



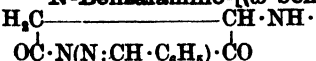
B. Analog den vorangehenden Verbindungen (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1604). — Krystalle (aus Aceton). F: ca. 260°. Löslich in heißem Chloroform, schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

[4-Äthoxy-phenylnitrosamino]-bernsteinsäure - [4-äthoxy-anil] $C_{20}H_{21}O_5N_3 =$



B. Analog den vorangehenden Verbindungen (W., G., *Am. Soc.* **34**, 1609). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

N-Benzalamino-[(ω -benzaminomethyl-ureido)-bernsteinsäure-imid] $C_{30}H_{19}O_4N_5 =$



B. Aus Hipperylyureidobernsteinsäure-dihydrazid (Ergw. Bd. IX, S. 100) bei längerem Kochen mit Wasser und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 106). — Krystalle (aus Alkohol). F: 221°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

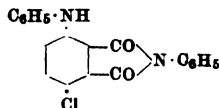
Aminomaleinsäure-imid $C_4H_4O_2N_2 = \begin{array}{c} HC= \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} C \cdot NH_2 \\ | \\ CO \end{array}$. Derivate, die sich von der desmotropen Form $\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} C \cdot NH \\ | \\ CO \end{array}$ ableiten lassen, s. S. 432 und 433.

c) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$.

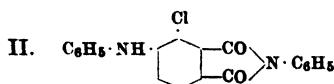
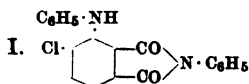
1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-[α -amino-äthyliden]-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C(NH_2) : C \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \end{array} \begin{array}{c} CO \\ | \\ CH \end{array}$ ist desmotrop mit dem Imid des 1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridins, S. 435.

d) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

[6-Chlor-3-anilino-phthalsäure]-anil $C_{20}H_{13}O_2N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 24-stdg. Erhitzen von [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit überschüssigem Anilin in Leuchtgas-Atmosphäre (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* 40, 217). — Krystallisiert aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln, die bei längerer Berührung mit der Mutterlauge oder beim Erhitzen für sich oder in Gegenwart von Lösungsmitteln in orangefarbene Prismen übergehen. Die Nadeln schmelzen bei raschem Erhitzen bei 141° (korr.), werden dann rasch wieder fest und schmelzen erneut bei 160°; die Prismen schmelzen bei 160,5° (korr.). 1 g löst sich in 9 cm³ siedendem Eisessig oder in 110 cm³ siedendem Alkohol.

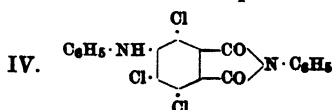
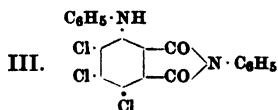


[4 (oder 3) - Chlor - 3 (oder 4) - anilino - phthalsäure] - anil $C_{20}H_{13}O_2N_3Cl$, Formel I oder II. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von [3.4-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit überschüssigem



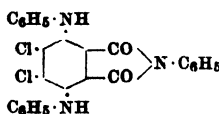
Anilin in Leuchtgas-Atmosphäre (P., P., *Am. Soc.* 40, 217). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 159,5—160° (korr.). Sehr leicht löslich in Eisessig; 1 g löst sich in 70 cm³ siedendem Alkohol.

[4.5.6 (oder 3.5.6) - Trichlor - 3 (oder 4) - anilino - phthalsäure] - anil $C_{20}H_{11}O_2N_3Cl_3$, Formel III oder IV. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid



mit überschüssigem Anilin in Leuchtgas-Atmosphäre, neben geringen Mengen [x.x-Dichlor-x.x-dianilino-phthalsäure]-anil (P., P., *Am. Soc.* 40, 207). — Orangefarbene Spieße (aus Alkohol). F: 179,5—180,5° (korr.). 1 g löst sich in 5 cm³ siedendem Eisessig oder in 100 cm³ siedendem Alkohol.

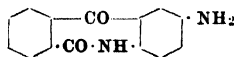
[4.5-Dichlor-3.6-dianilino-phthalsäure]-anil $C_{22}H_{17}O_2N_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von [4.5-Dichlor-3.6-dijod-phthalsäure]-anil mit überschüssigem Anilin auf 130—175° (P., P., *Am. Soc.* 40, 235). — Orangerote Krystalle. F: 181,5—185° (korr.).



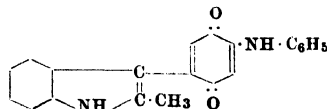
[x.x-Dichlor-x.x-dianilino-phthalsäure]-anil $C_{22}H_{17}O_2N_5Cl_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_2Cl_2 \begin{array}{c} CO \\ | \\ CO \end{array} N \cdot C_6H_5$. *B.* Neben überwiegenden Mengen [4.5.6(oder 3.5.6)-Trichlor-3(oder 4)-anilino-phthalsäure]-anil bei mehrstündigem Kochen von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid mit überschüssigem Anilin (P., P., *Am. Soc.* 40, 207). — Scharlachrote Spieße (aus Alkohol). F: 182,5—183,5° (korr.) (P., P., *Am. Soc.* 40, 207). Gibt mit der vorangehenden Verbindung Schmelzpunkts-Depression (P., P., *Am. Soc.* 40, 235).

e) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$.1. Aminoderivat des Lactams der 2-[2-Amino-benzoyl]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_3N$.

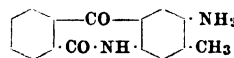
Lactam der 2-[2.5-Diamino-benzoyl]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-[2-Amino-5-acet-amino-benzoyl]-benzoesäure bei kurzem Kochen mit 30%iger Schwefelsäure (AGFA, D. R. P. 258343; C. 1913 I, 1481; *Frdl.* 11, 565). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 265°. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 2-[2.5-Diamino-benzoyl]-benzoesäure (AGFA, D. R. P. 260899; C. 1913 II, 193; *Frdl.* 11, 566). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (5% SO_3 -Gehalt) und Borsäure auf 190° 1.4-Diamino-anthra-chinon und eine Sulfonsäure des 1.4-Diamino-anthrachinons (AGFA, D. R. P. 260899).

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{11}O_2N$.1. Aminoderivat des 2-Methyl-3-chinonyl-indols $C_{15}H_{11}O_2N$.

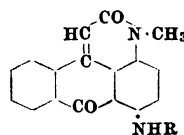
2-Methyl-3-[5-anilino-benzochinon-(1.4)-yl-(2)]-indol, 5-Anilino-2-[2-methyl-indolyl-(3)]-chinon $C_{15}H_{11}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2 Mol 2-Methyl-3-chinonyl-indol und 1 Mol Anilin in siedendem absolutem Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, B. 44, 3617). — Braune Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Die alkoh. Lösung wird durch Reduktionsmittel entfärbt und nimmt bei Einw. von Oxydationsmitteln die ursprüngliche Färbung wieder an. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

2. Aminoderivat des Lactams der 2-[2-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure $C_{15}H_{11}O_2N$.

Lactam der 2-[2.5-Diamino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure $C_{15}H_{11}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus (nicht näher beschriebener) 2-[2-Amino-5-acetamino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure bei kurzem Kochen mit 30%iger Schwefelsäure (AGFA, D. R. P. 258343; C. 1913 I, 1481; *Frdl.* 11, 565). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 280°. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (5% SO_3 -Gehalt) auf 180° 1.4-Diamino-2-methyl-anthrachinon (AGFA, D. R. P. 260899; C. 1913 II, 193; *Frdl.* 11, 566).

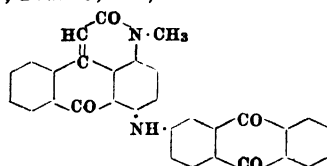
f) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

1'-Methyl-4-anilino-anthrapyridon $C_{23}H_{19}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = C_6H_5). B. Aus 1'-Methyl-4-brom-anthrapyridon und Anilin in Gegenwart von Natriumacetat bei 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 233126; C. 1911 I, 1166; *Frdl.* 10, 609; vgl. B. & Co., D. R. P. 201904; C. 1908 II, 1307; *Frdl.* 9, 736). — Gibt beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3 -Gehalt) bei 30—40° einen roten Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 233126).



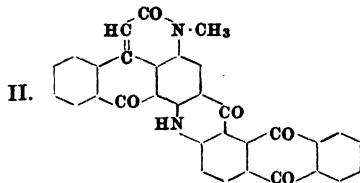
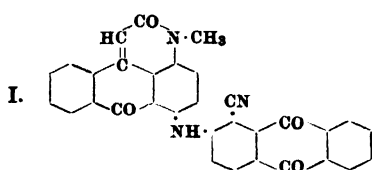
1'-Methyl-4-o-toluidino-anthrapyridon $C_{24}H_{19}O_2N_2$, s. obenstehende Formel (R = $C_6H_4 \cdot CH_3$). B. Aus 1'-Methyl-4-brom-anthrapyridon und o-Toluidin (BASF, D. R. P. 275671; C. 1914 II, 100; *Frdl.* 12, 472). — Liefert beim Chlorieren in Nitrobenzol-Lösung bei 160—170° einen violettroten Küpenfarbstoff.

1'-Methyl-4-m-toluidino-anthrapyridon $C_{24}H_{19}O_2N_2$, s. obenstehende Formel (R = $C_6H_4 \cdot CH_3$). B. Aus 1'-Methyl-4-brom-anthrapyridon und m-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat bei 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 233126; C. 1911 I, 1166; *Frdl.* 10, 609; vgl. B. & Co., D. R. P. 201904; C. 1908 II, 1307; *Frdl.* 9, 736). — Liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3 -Gehalt) bei 20—30° einen roten Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 233126).



1'-Methyl-4-[anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrapyridon (Algolrot BTK) $C_{31}H_{19}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (S. 537). Absorptionsspektrum der mit Borsäure versetzten Lösung in konz. Schwefelsäure: GRANDMOUGIN, Ch. Z. 34, 1076.

1'-Methyl-4-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrapyridon $C_{23}H_{17}O_4N_3$, Formel I. B. Aus 1'-Methyl-4-amino-anthrapyridon und 2-Brom-1-cyan-anthrachinon bei Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Nitrobenzol (SCHAARSCHMIDT, A. 405, 126;



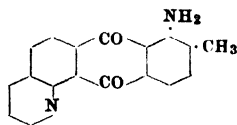
D. R. P. 269800; C. 1914 I, 720; Frdl. 11, 670). — Braune Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 315°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170—190° Anthrachinon-methylanthrapyridon-acridon (Formel II; Syst. No. 3633). — Färbt Baumwolle aus braunroter Küpe rot.

g) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{11}O_2N$.

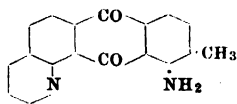
1. Aminoderivat des 6'-Methyl-[anthrachinono-1'.2':2.3-pyridins] $C_{18}H_{11}O_2N$.

5'-Amino-6'-methyl-[anthrachinono-1'.2':2.3-pyridin] $C_{18}H_{11}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 1.5-Diamino-2-methyl-anthrachinon mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und einer Lösung von Nitrobenzol in rauchender Schwefelsäure auf 130—150° (SCHAARSCHMIDT, STAHLSCHEIDT, B. 45, 3455). — Dunkelrotbraune Nadeln (aus Toluol). F: 206—207°. Löslich in Essigsäure und verd. Mineralsäuren mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit bräunlich-gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Blau umschlägt.




2. Aminoderivat des 7'-Methyl-[anthrachinono-1'.2':2.3-pyridins] $C_{18}H_{11}O_2N$.

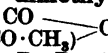
8'-Amino-7'-methyl-[anthrachinono-1'.2':2.3-pyridin] $C_{18}H_{11}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 1.8-Diamino-2-methyl-anthrachinon mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und einer Lösung von Nitrobenzol in rauchender Schwefelsäure auf 140° (SCH., ST., B. 45, 3456). — Dunkelrotbraune Krystalle (aus Toluol). F: 100°. Löslich in verd. Mineralsäuren mit violetter Farbe.



h) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$.

1. Aminoderivate des 5-Benzhydryl-isatins $C_{21}H_{15}O_2N$.

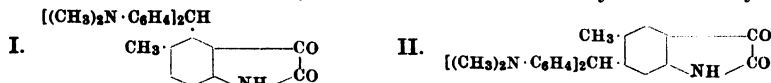
5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot$  $C_{25}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erwärmen von Isatin und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BREUNING, A. 372, 277). — Gelbbraunes Pulver (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich bei 120°, sintert bei 135°. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure einen blauen Farbstoff. Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Benzol 5-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatinchlorid (S. 664).

1-Acetyl-5-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-isatin $C_{27}H_{21}O_2N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot$  CO . B. Aus der vorangehenden Verbindung und Acetylchlorid in Pyridin-Lösung (R., B., A. 372, 278). — Bläulicher Niederschlag (aus Pyridin + Äther). Schmilzt nicht bis 335°. Löslich in kaltem Pyridin, kaltem Chloroform und in heißem Alkohol, schwer löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Ligroin und Äther. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd und Essigsäure einen bläulichgrünen Farbstoff.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{17}O_2N$.

1. Aminoderivat des 5-Methyl-4 (oder 6) - benzhydryl - isatins $C_{22}H_{17}O_2N$.

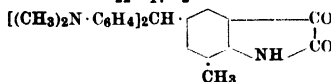
5-Methyl-4 (oder 6) - [4.4' - bis - dimethylamino - benzhydryl] - isatin $C_{28}H_{27}O_2N_3$, Formel I oder II. B. Aus 5-Methyl-isatin und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl beim



Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BREUNING, A. 372, 276). — Rötlichbraun. F: 261°. Löslich in Pyridin und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Essigester und Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxid und Essigsäure einen grünen Farbstoff.

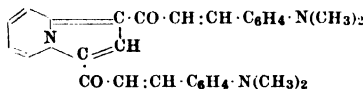
2. Aminoderivat des 7-Methyl-5-benzhydryl-isatins $C_{22}H_{17}O_2N$.

7-Methyl-5 - [4.4' - bis - dimethylamino - benzhydryl] - isatin $C_{28}H_{27}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 7-Methyl-isatin und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BREUNING, A. 372, 277). — Gelbbrauner Niederschlag (aus Benzol + Petroläther). F: 200—202°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Pyridin, löslich in Alkohol und Essigester, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxid und Essigsäure einen blauen Farbstoff.



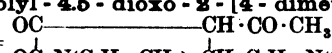
i) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}O_2N$.

1.3-Bis - [4-dimethylamino-cinnamoyl] - pyrrocolin, **1.3-Bis - [4-dimethylamino-cinnamoyl] - indolisin** $C_{30}H_{29}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Picolid (S. 409) und 2 Mol 4-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHOLTZ, FRAUDE, B. 46, 1077). — Orangefarbene Nadeln (aus Pyridin). F: 227°. Leicht löslich in Säuren.



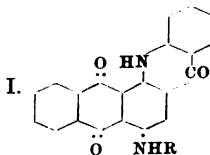
3. Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$.

1-p-Tolyl-4.5-dioxo-2 - [4-dimethylamino-phenyl] - 3-acetyl-pyrrolidin $C_{21}H_{21}O_3N_2$ =  B. Aus p-Toluidin, 4-Dimethylaminobenzaldehyd und Acetylbrenztraubensäure-äthylester in Benzol (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 280971; C. 1915 I, 28; *Frdl.* 12, 794). — Braunes Pulver. F: 166° (Zers.).

b) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_3N$.

2-Amino-3.4-phthalyl-acridon, **4-Amino-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon** $C_{21}H_{15}O_3N_2$, Formel I (R = H). B. Aus N-[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-anthranilsäure durch Einw. von Chlorsulfonsäure bei 35—40° (Höchster Farbw., D. R. P. 239543, 243586; C. 1911 II, 1499; 1912 I, 698; *Frdl.* 10, 716). Beim Verseifen von 4-p-Toluolsulfamino-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, BILLIG, A. 361, 24). — Dunkelblaue Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht unterhalb 410° (U., B.). Unlöslich in siedendem Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer löslich in siedendem Eisessig, leicht in siedendem Pyridin, Anilin und Nitrobenzol mit blauer Farbe (U., B.). — Gibt eine blutrote Hydrosulfküpe, aus der Baumwolle blau angefärbt wird (U., B.). Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: H. F.

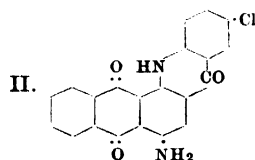


4-p-Toluidino-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{28}H_{18}O_2N_2$, Formel I auf S. 671 ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$). B. Aus 4-Chlor-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon beim Kochen mit p-Toluidin in Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferacetat (ULLMANN, BILLIG, A. 381, 25). — Blaugrüne Nadeln (aus Nitrobenzol). F: ca. 300°. Unlöslich in Äther, Alkohol und Ligroin, sehr schwer löslich in Toluol und Eisessig, leicht in siedendem Pyridin, Anilin und Nitrobenzol mit grüner Farbe. — Gibt eine violette Küpe, aus der Baumwolle blaugrün angefärbt wird. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

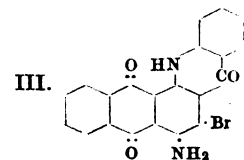
4-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{35}H_{18}O_2N_2$, Formel I auf S. 671 ($R = C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$). B. Aus 4-Chlor-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon und 1-Amino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferacetat (ULLMANN, B. 43, 538; U., BILLIG, A. 381, 25). Aus 4-Amino-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon und 1-Chlor-anthrachinon (Höcherster Farbw., D. R. P. 244705, 262252; C. 1912 I, 1067; 1913 II, 397; *Frdl.* 10, 720; 11, 678). — Violette Nadeln. Schmilzt nicht unterhalb 410° (U., B.). Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in siedendem Diphenylamin und Chinolin mit blauer Farbe (U., B.). — Liefert beim Erhitzen mit Ätzalkali, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid oder Schwefelsäure einen olivbraunen Küpenfarbstoff (H. F.). Färbt aus blutroter Küpe Baumwolle blaugrau (U., B.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun (U., B.).

4-p-Toluolsulfamino-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{28}H_{18}O_5N_2S$, Formel I auf S. 671 ($R = SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$). B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon mit p-Toluolsulfonsäureamid, Kaliumacetat und Kupferacetat in Nitrobenzol (ULLMANN, BILLIG, A. 381, 23). — Blauschwarze Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 295°. Unlöslich in Äther, Alkohol, Ligroin und Benzol; 1 Tl. löst sich in 3000 Tln. siedendem Eisessig; sehr schwer löslich in siedendem Pyridin, Anilin und Nitrobenzol mit blauer Farbe.

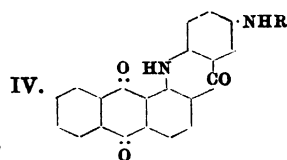
7-Chlor-2-amino-3.4-phthalyl-acridon, 5'-Chlor-4-amino-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{11}O_3N_2Cl$, Formel II. B. Aus 5'-Chlor-4-amino-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon-sulfonsäure-(3) beim Kochen mit Trichlorbenzol oder Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 287615; C. 1915 II, 1036; *Frdl.* 12, 478). — Grünblaues Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Trichlorbenzol, Anilin und Nitrobenzol mit blauer Farbe. — Die violette Hydrosulfitküpe färbt Baumwolle grünblau. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungelb.



1-Brom-2-amino-3.4-phthalyl-acridon, 3-Brom-4-amino-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{11}O_3N_2Br$, Formel III. B. Bei der Einw. von Chlorsulfonsäure auf N-[3-Brom-4-amino-anthrachinonyl-(1)]-anthranilsäure (ULLMANN, EISER, B. 49, 2168; Höcherster Farbw., D. R. P. 256626; C. 1913 I, 975; *Frdl.* 11, 678). — Dunkelblaue Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt bei 260—270° unter Bromwasserstoff-Entwicklung und Bildung eines graublauen Küpenfarbstoffs (H. F.; vgl. U., Er.). Löslich in siedendem Nitrobenzol mit blauer Farbe, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln (U., Er.). — Färbetrische Eigenschaften: U., Er.; H. F. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau (H. F.).



7-Amino-3.4-phthalyl-acridon, 5'-Amino-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{21}H_{13}O_3N_2$, Formel IV ($R = H$). B. Durch Reduktion von 5'-Nitro-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon (S. 446) mit Natriumsulfid in Wasser bei 90—100° (AGFA, D. R. P. 238977; C. 1911 II, 1286; *Frdl.* 10, 706). Beim Erwärmen von 5-Amino-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (15% Anhydrid-Gehalt) auf ca. 60° (ULLMANN, DOOTSON, B. 51, 16). — Blauviolette Tafeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich gegen 340° (U., D.). Löslich in Nitrobenzol und Anilin, sehr schwer löslich in siedendem Toluol und siedendem Pyridin mit reinblauer Farbe, unlöslich in Äther, Alkohol und Aceton (U., D.). — Färbt Baumwolle aus rotvioletter Küpe schwach violett (U., D.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange (U., D.).



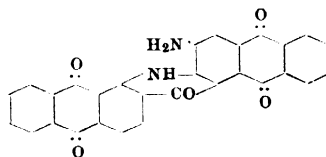
5'-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon $C_{35}H_{18}O_2N_2$, Formel IV ($R = C_6H_3 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$). B. Aus 5'-Brom-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon in Gegenwart von Soda und Kupferpulver in Nitrobenzol (AGFA, D. R. P. 236441; C. 1911 II, 323; *Frdl.* 10, 705). Beim Kochen von 5-Brom-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure mit 1-Amino-anthra-

chinon, Soda und etwas Kupfer in Nitrobenzol und Erwärmen der entstandenen 2.5-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (AGFA, D. R. P. 241442; C. 1912 I, 104; *Frdl.* 10, 706). — Dunkelviolette Flocken. Unlöslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Anilin und Nitrobenzol mit blauerer Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120° Anthrachinon-2.1(N); 13.14(N)-cöramidonin-acridon (Syst. No. 3632) (AGFA, D. R. P. 258808; C. 1913 I, 1557; *Frdl.* 11, 684). — Färbt aus violetter Küpe Baumwolle braun (AGFA, D. R. P. 236441, 241442). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun.

5' - Benzamino - anthrachinon - 2.1(N); 1'.2'(N) - benzol - acridon $C_{28}H_{18}O_4N_2$, Formel IV (S. 672; R = CO·C₆H₅). B. Aus 5'-Amino-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon und Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (AGFA, D. R. P. 238977; C. 1911 II, 1287; *Frdl.* 10, 707). Beim Kochen von 5'-Brom-anthrachinon-2.1(N); 1'.2'(N)-benzol-acridon mit Benzamid, Soda und etwas Kupfer in Nitrobenzol (AGFA, D. R. P. 238978; C. 1911 II, 1287; *Frdl.* 10, 707). — Violette Krystalle. Sehr schwer löslich in siedendem Nitrobenzol, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Färbt Baumwolle aus der Küpe violett; diese Färbung wird beim Kochen mit Seifen-Lösung rein blau. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

4. Aminoderivate der Penta-oxo-Verbindungen.

4 - Amino - 1.2; 5.6-diphthalyl-acridon, 3-Amino-1.2(N); 2'.1'(N) - dianthrachinon - acridon $C_{29}H_{14}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. Die Existenz der von ECKERT, HALLA (*M.* 35, 761) mit dieser Konstitution beschriebenen Verbindung ist auf Grund der Arbeit von SCHAARSCHMIDT (*B.* 50, 164) zweifelhaft.



F. Oxy-oxo-amine.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N$.

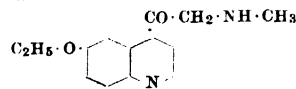
3 - Benzamino - 5 - oxy - 2 - oxo - piperidin, 3 - Benzamino - 5 - oxy - piperidon - (2) $C_{12}H_{14}O_3N_2$ = $\begin{matrix} \text{HO} \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix}$. B. Durch Behandeln von δ -Brom- α -benz-amino- γ -valerolacton mit Ammoniak in absolut-alkoholischer Lösung (HAMMARSTEN, C. 1916 II, 1144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225—226° (MAQUENNESCHER Block). Ziemlich schwer löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser γ -Oxy- δ -amino- α -benzaminon-valeriansäure.

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_9O_2N$.

1. *Aminoderivate des 6-Oxy-4-acetyl-chinolins* $C_{11}H_9O_2N$.

6 - Äthoxy - 4 - methylaminoacetyl - chinolin, Methylaminomethyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)] - keton $C_{14}H_{15}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Hydrobromid des Brommethyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-ketons und Methylamin in Alkohol (KAUFMANN, D. R. P. 268931, 312; *Frdl.* 11, 978). — Gelbe Nadeln. F: ca. 180°.



6-Äthoxy-4-dimethylaminoacetyl-chinolin, Dimethylaminomethyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-keton $C_{15}H_{19}O_2N_2 = NC_6H_5(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. B. Aus dem Hydrobromid des Brommethyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-ketons in Benzol durch Behandeln mit wäbr. Dimethylamin-Lösung (KAUFMANN, B. 46, 1835). — Gelbe Säulen (aus Alkohol). F: 132°. — Hydrobromid. F: 130—140° (Zers.).

6-Äthoxy-4-diäthylaminoacetyl-chinolin, Diäthylaminomethyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-keton $C_{17}H_{23}O_2N_2 = NC_6H_5(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. B. Aus Brommethyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-keton und Diäthylamin in Äther oder Alkohol (KAUFMANN, B. 46, 1834; D. R. P. 268931; C. 1914 I, 312; Frdl. 11, 978). — Gelbes Krystallpulver. F: 131°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung Diäthylaminomethyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-carbinol. Bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Palladium entsteht ein bei 165—166° schmelzendes Produkt (K., B. 46, 1836; D. R. P. 283512; C. 1915 I, 1102; Frdl. 12, 739). — Monohydrobromid. Farblose Nadeln. — Dihydrobromid. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 193—194° (Zers.).

6-Methoxy-4-piperidinoacetyl-chinolin, Piperidinomethyl-[6-methoxy-chinoly-(4)]-keton $C_{17}H_{20}O_2N_2 = NC_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. B. Aus dem Hydrobromid des Brommethyl-[6-methoxy-chinoly-(4)]-ketons und Piperidin in Benzol (RABE, PASTERNAK, KINDLER, B. 50, 151). — Öl. — Bei der Reduktion des Hydrobromids mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in verd. Bromwasserstoffsäure entsteht Piperidinomethyl-[6-methoxy-chinoly-(4)]-carbinol. — $C_{17}H_{20}O_2N_2 + HBr$. Gelb. F: 182—185° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, mäßig in Alkohol, schwer in Chloroform.

6-Äthoxy-4-piperidinoacetyl-chinolin, Piperidinomethyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-keton $C_{19}H_{24}O_2N_2 = NC_6H_5(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. B. Aus dem Hydrobromid des Brommethyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-ketons und Piperidin in Benzol bei 5° (KAUFMANN, B. 46, 1833; D. R. P. 268931; C. 1914 I, 312; Frdl. 11, 978). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 158°. — Bei der Reduktion des Hydrobromids mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium in verd. Bromwasserstoffsäure entsteht Piperidinomethyl-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-carbinol (K., B. 46, 1835; D. R. P. 283512; C. 1915 I, 1102; Frdl. 12, 739). — Physiologische Wirkung: K. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 162°. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HBr$. Nadeln. F: ca. 189—190°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe; sehr leicht löslich in Säuren.

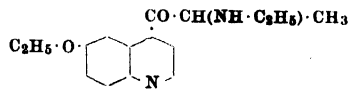
2. Aminoderivate des 8-Oxy-x-acetyl-chinolins $C_{11}H_9O_2N$.

8-Methoxy-x-aminoacetyl-chinolin, Aminomethyl-[8-methoxy-chinoly-(x)]-keton $C_{13}H_{13}O_2N_2 = NC_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 8-Methoxy-x-phthalimidoacetyl-chinolin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 190—200° (FRÄNKEL, GRAUER, B. 46, 2554). — $C_{13}H_{13}O_2N_2 + 1\frac{1}{2} (?) HCl$. Krystalle (aus Chloroform und verd. Alkohol). F: 198° (Zers.). Sehr schwer löslich in Chloroform.

8-Methoxy-x-phthalimidoacetyl-chinolin, Phthalimidomethyl-[8-methoxy-chinoly-(x)]-keton $C_{20}H_{14}O_4N_2 = NC_6H_5(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C_6H_4$. B. Beim Erhitzen von 8-Methoxy-x-chloracetyl-chinolin (S. 462) mit Phthalimid-kalium im Rohr auf 160—170° (FRÄNKEL, GRAUER, B. 46, 2553). — F: 219° (aus Ligroin). — Gibt mit konz. Salzsäure im Rohr bei 190—200° Phthalsäure und salzsaures 8-Methoxy-x-aminoacetyl-chinolin.

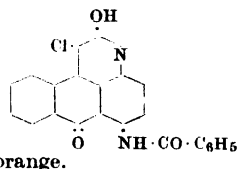
2. Aminoderivat des 6-Oxy-4-propionyl-chinolins $C_{12}H_{11}O_2N$.

6-Äthoxy-4-[α-äthylamino-propionyl]-chinolin, [α-Äthylamino-äthyl]-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-keton $C_{16}H_{21}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Äthylamin auf [α-Brom-äthyl]-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-keton (KAUFMANN, D. R. P. 283512; C. 1915 I, 1102; Frdl. 12, 739). — Das Dihydrochlorid liefert bei der Hydrierung mit Zinkstaub in Eisessig oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz [α-Äthylamino-äthyl]-[6-äthoxy-chinoly-(4)]-carbinol. — Dihydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 172—176°.

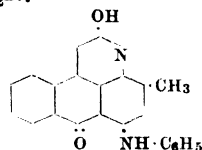


c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-23} O_2 N$.1. Aminoderivat des Anthrapyridons $C_{16} H_9 O_2 N$.

3'-Chlor-4-benzamino-anthrapyridon, **3'-Chlor-4-benzamino-pyridanthron** $C_{23} H_{13} O_3 N_2 Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Die Pyridin-Verbindung (s. u.) entsteht beim Kochen von 1-Chloracetamino-4-benzamino-anthrachinon mit Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 290984; *C.* 1916 I, 778; *Frdl.* 12, 506). — Verbindung mit Pyridin $C_{23} H_{13} O_3 N_2 Cl + C_5 H_5 N$. Orange-farbene Krystalle. Löslich in Wasser. Färbt tannierte Baumwolle orange.

2. Aminoderivat des 2-Methyl-anthrapyridons $C_{17} H_{11} O_2 N$.

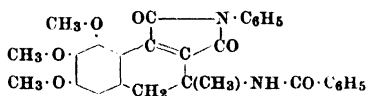
4-Anilino-2-methyl-anthrapyridon, **4-Anilino-2-methyl-pyridanthron** $C_{23} H_{15} O_3 N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 4-Chlor-2-methyl-anthrapyridon beim Kochen mit Anilin und wasserfreiem Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 233126; *C.* 1911 I, 1166; *Frdl.* 10, 609). — Gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3 -Gehalt) auf 20—30° einen roten Wollfarbstoff.

d) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-25} O_2 N$.

2-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-3-[4-amino-phenyl]-phthalimidin, **Phenolanilin-phthaleinanilid** $C_{26} H_{20} O_2 N_2 = C_6 H_4 \cdot \overset{CO}{\underset{\text{N} \cdot C_6 H_5}{\text{C}}} (C_6 H_4 \cdot NH_2) (C_6 H_4 \cdot OH)$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure mit Anilin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180° (ORDORFF, MURRAY, *Am. Soc.* 39, 682). — Nadeln (aus Alkohol). F: 252—256° (Zers.). Unlöslich in Benzol und Äther, löslich in Aceton, Methanol und Alkohol. Löst sich in siedenden Alkalien mit blauroter Farbe.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

3-Benzamino-6.7.8-trimethoxy-3-methyl-3.4-dihydro-naphthalin-dicarbonensäure-(1.2)-anil, **N-Benzoyl-colchinsäure-anil** $C_{22} H_{20} O_5 N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Benzoyl-colchinsäure-anhydrid (Ergw. Bd. XVII/XIX, S. 584) beim Erhitzen mit Anilin auf 180° (WINDAUS, *C.* 1911 I, 1640). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 226°.

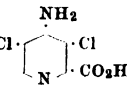


G. Amino-carbonsäuren.

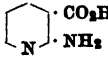
1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-7} O_2 N$.1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_6 H_5 O_2 N$.1. *Aminoderivat der Pyridin-carbonsäure-(2)* $C_6 H_5 O_2 N$. Vgl. a. unter No. 3.

3.5-Dichlor-4-amino-pyridin-carbonsäure-(2), **3.5-Dichlor-4-amino-picolinsäure** $C_6 H_4 O_3 N_2 Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4.5-Trichlor-picolinsäure beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Rohr auf 140° (SELL, *Soc.* 99, 1683). — Prismen mit 1 $H_2 O$ (aus Wasser). F: 172° (unkorr.; Zers.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 3.5-Dichlor-4-amino-pyridin. — Gibt mit Eisenchlorid in wäbr. Lösung eine rote Färbung.

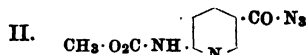
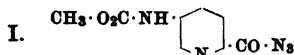


2. *Aminoderivat der Pyridin-carbonsäure-(3)* $C_5H_5O_2N$. Vgl. a. unter No. 3.

2-Amino-pyridin-carbonsäure-(3), 2-Amino-nicotinsäure $C_5H_5O_2N_2$,  s. nebenstehende Formel (S. 542). Lichtabsorption einer alkoh. Lösung und Fluoreszenzspektrum der Säure in Alkohol und in alkoh. Salzsäure und ihres Natriumsalzes in Alkohol (LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 59).

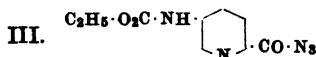
3. *Aminoderivate der Pyridin-carbonsäure-(2) oder der Pyridin-carbonsäure-(3)* $C_5H_5O_2N$.

5-Carbomethoxyamino-pyridin-carbonsäure-(2)-azid oder 6-Carbomethoxyamino-pyridin-carbonsäure-(3)-azid $C_5H_5O_2N_5$, Formel I oder II. B. Aus isocinchomeronsäurediazid bei kurzem Kochen mit Methanol (H. MEYER, STAFFEN, *M.* 34, 529). —



Nadeln (aus Chloroform). Explodiert bei raschem Erhitzen bei 80—100°, schmilzt bei langsamem Erhitzen nach Verfärbung über Gelb, Orange und Braun oberhalb 270°, ohne zu verpuffen. Löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Geht bei längerem Kochen mit Methanol in 2.5-Bis-carbomethoxyamino-pyridin über.

5-Carbäthoxyamino-pyridin-carbonsäure-(2)-azid oder 6-Carbäthoxyamino-pyridin-carbonsäure-(3)-azid $C_5H_5O_2N_5$, Formel III oder IV. B. Analog der vorangehen-

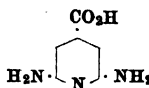
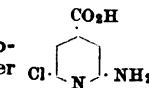


den Verbindung (H. M., St., *M.* 34, 528). — Nadeln (aus Chloroform oder Aceton). F: 153° (Explosion). Unlöslich in Äther und Petroläther. — Geht bei längerem Kochen mit absol. Alkohol in 2.5-Bis-carbäthoxyamino-pyridin über.

4. *Aminoderivate der Pyridin-carbonsäure-(4)* $C_5H_5O_2N$.

6-Chlor-2-amino-pyridin-carbonsäure-(4), 6-Chlor-2-amino-isonicotinsäure $C_5H_4O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel (S. 543). Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung (H. MEYER, v. BECK, *M.* 36, 740).

2,6-Diamino-pyridin-carbonsäure-(4), 2,6-Diamino-isonicotinsäure $C_5H_5O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2,6-Dichlor-isonicotinsäure mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver im Rohr auf 210° (H. M., v. B., *M.* 36, 741). — Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.



Methylester $C_7H_7O_2N_3 = NC_5H_4(NH_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Suspension von 2,6-Diamino-isonicotinsäure (H. M., v. B., *M.* 36, 742). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 173°. Wird durch Reiben elektrisch. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, heißem Wasser, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Äther. Die Lösungen fluorescieren blau. — $C_7H_7O_2N_3 + 2HCl$. Grünlich-gelbe Nadeln. F: 208° (Zers.).

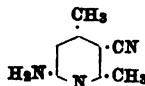
Amid $C_6H_7ON_3 = NC_5H_4(NH_2)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Methylester bei der Einw. von konz. Ammoniak (H. M., v. B., *M.* 36, 743). — Blättchen (aus Wasser). F: 256°.

Hydrazid $C_6H_7ON_5 = NC_5H_4(NH_2)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. B. Aus dem Methylester beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (H. M., v. B., *M.* 36, 743). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 260°.

2,6-Bis-benzamino-pyridin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{21}H_{17}O_2N_3 = NC_5H_4(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 2,6-Diamino-isonicotinsäure-methylester mit Benzoylchlorid (H. M., v. B., *M.* 36, 745). — Nadeln. F: 312° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Wird durch Reiben stark elektrisch. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung 2,6-Diamino-isonicotinsäurehydrazid.

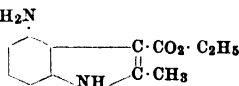
2. *Aminoderivat der 2,4-Dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)* $C_7H_9O_2N$.

6-Amino-2,4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, α' -Amino- β -cyan- α,γ -lutidin $C_7H_9N_3$, s. nebenstehende Formel (S. 544). B. Aus Diacetonitril beim Erhitzen mit wasserfreier Cyanessigsäure auf 140° (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 41).

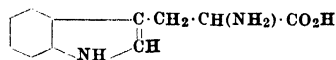


b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-11}O_2N$.1. Aminoderivat der 2-Methyl-indol-carbonsäure-(3) $C_{10}H_9O_2N$.

4-Amino-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{12}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus α -[2.6-Dinitrophenyl]-acetessigsäureäthylester bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Eisessig-Chlorwasserstoff (BOESCHE, RANTSCHKEFF, A. 379, 178). — Blätter (aus Alkohol). F: 148°. Färbt sich an der Luft dunkelgrün. — Oxydiert sich leicht in alkal. Lösung.

2. Aminoderivate der β -[Indolyl-(3)]-propionsäure $C_{11}H_{11}O_2N$.

In Wasser linksdrehende α -Amino- β -[indolyl-(3)]-propionsäure, 1-Tryptophan $C_{11}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (S. 546). Vorkommen und Bildung. 1-Tryptophan findet sich in den Samenhäusen von Pisum sativum und Phaseolus vulgaris (SCHULZE, WINTERSTEIN, H. 65, 448, 475); in bleichen Schößlingen von in Mieten ausgewachsenen Zuckerrüben in sehr geringer Menge (v. LIPPMANN, B. 49, 107); mitunter im Extrakt von Secale cornutum (FRÄNKEL, RAINER, Bio. Z. 74, 168); im wäbr. Extrakt des Fleisches von Krabben (SUZUKI, C. 1913 I, 1042). Entsteht bei der tryptischen Verdauung von Seide (HUBBARD, Am. Soc. 33, 2033) sowie von Gelatine bei 100° (SCHMIDT, H. 67, 316).



Säure- und Basen-Dissoziationskonstante: KANITZ, Bio. Z. 29, 126.

Chemisches und biochemisches Verhalten. Bei längerem Aufbewahren von Tryptophan-Mutterlauge entsteht ein braunes Produkt (ABDERHALDEN, H. 78, 159; 85, 93). Tryptophan liefert beim Erhitzen mit 25- und 60%iger Salpetersäure auf 90° Oxalsäure; beim Erhitzen mit 60%iger Salpetersäure auf 80° entsteht auch etwas Pikrinsäure (MÖRNER, H. 95, 273, 308). Einw. von Jod auf Tryptophan: PAULY, H. 76, 291. Liefert beim Erwärmen mit Wasser geringe Mengen Indol; größere Mengen Indol entstehen beim Erwärmen mit verd. Soda-Lösung oder besser verd. Natronlauge und etwas Kupfersulfat (HERZFELD, Bio. Z. 56, 89). Liefert beim Kochen mit Methyljodid in methylalkoholischer Natronlauge das Jodmethylat des N.N.-Dimethyl-1-tryptophan-methylesters (VAN ROMBURGH, BARGER, Soc. 99, 2069; vgl. jedoch ENGELAND, Z. Biol. 63, 476). Überschichtet man eine wäbr. Lösung von Tryptophan mit Äther und hält einen rotglühenden Glasstab oder eine rotglühende Platinspirale darüber, so entsteht Bis- $\{\alpha$ -carboxy- β -indolyl-(3)-äthylamino]-methyl}-äther(?) (HOMER, Biochem. J. 7, 102; C. 1912 I, 1625). 1-Tryptophan gibt mit Formaldehyd in wäbr. Lösung bei 38° N-Methylen-1-tryptophan(?); reagiert analog mit Glyoxylsäure (H., Biochem. J. 7, 105, 107; C. 1912 I, 1625). Kondensation mit Glyoxal in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd: H., Biochem. J. 7, 110. Über die Bildung von Huminstoffen beim Erhitzen von 1-Tryptophan mit Formaldehyd oder Benzaldehyd und Salzsäure vgl. GORTNER, J. biol. Chem. 26, 199; G., HOLM, Am. Soc. 39, 2494, beim Erhitzen mit Kohlenhydraten und Salzsäure vgl. ROXAS, J. biol. Chem. 27, 86; G., BLISH, Am. Soc. 37, 1632. 1-Tryptophan wird durch verschiedene lebende Hefen bei Gegenwart von Zucker und Nährsalzen in Tryptophol (S. 218) übergeführt (EHRlich, B. 45, 883). Bei der Einw. des Schimmelpilzes Oidium lactis auf 1-Tryptophan in wäbr. Lösung bei Gegenwart von Invertzucker und Nährsalzen entsteht β -[Indolyl-(3)]-milchsäure (E., JACOBSEN, B. 44, 896). Zum Übergang in Kynurensäure im Organismus des Hundes und des Kaninchens vgl. H., J. biol. Chem. 22, 391; MATSUKA, J. biol. Chem. 35, 333. Bedeutung von Tryptophan als Bestandteil des Nahrungseiweiß: ABDERHALDEN, H. 96, 16.

Analytisches. Absorptionsspektrum der bei der Oxydation von Tryptophan erhaltenen farbigen Produkte: HOMER, J. biol. Chem. 22, 362. Colorimetrische Untersuchung der Xanthoprotein-Reaktion: MÖRNER, H. 107, 203. Tryptophan gibt mit einer Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung zunächst eine grünblaue, dann eine rein blaue Färbung (ABDERHALDEN, FÜCHS, H. 83, 469). Beim Schütteln einer Tryptophan-Lösung mit Natronlauge und Dimethylsulfat und Unterschichten mit konz. Schwefelsäure tritt an der Berührungsfläche eine amethystfarbene Zone auf (EDLBACHER, H. 105, 240). Tryptophan wird in Soda-Lösung durch Mercuriäacetat fast vollständig gefällt und läßt sich aus dem Niederschlag durch Schwefelwasserstoff wieder abscheiden (NEUBERG, KERB, Bio. Z. 40, 510). Über Farb-reaktionen mit Aldehyden vgl. HEIMROD, LEVENE, Bio. Z. 25, 21; HOMER, Biochem. J. 7, 117, 124. Tryptophan gibt mit Alloxan in Wasser eine purpurrote Färbung (HURTLEY, WOOTTON, Soc. 99, 291). — Zur titrimetrischen Bestimmung mit Brom vgl. SEGFRIED, REPPIN, H. 95, 23. Colorimetrische Bestimmung mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung: HERZFELD, Bio. Z. 56, 261. Bestimmung von Tryptophan in verschiedenen Eiweißstoffen: FASAL, Bio. Z. 44, 394; HERZFELD, Bio. Z. 56, 263; HOMER, J. biol. Chem. 22, 369; FRÄNKEL,

NASSAU, *Bio. Z.* 110, 288. Bestimmung in normalen und pathologischen Nieren: KURCHIN, *Bio. Z.* 65, 451.

N.N-Dimethyl-1-tryptophan-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Hypaphorins $C_{14}H_{20}O_3N_2 = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CO_2H$. — Chlorid $C_{14}H_{19}O_3N_2 \cdot Cl$ (VAN ROMBURGH, *C.* 1911 I, 1548). — Nitrat $C_{14}H_{19}O_3N_2 \cdot O \cdot NO_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 215–220° (VAN R., BARGER, *Soc.* 99, 2070).

Anhydrid, N.N-Dimethyl-1-tryptophan-methylbetain, Hypaphorin $C_{14}H_{19}O_2N_2 = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO \cdot O$. V. In den Samen von *Erythrina Hypaphorus* Boerl. (VAN ROMBURGH, *C.* 1911 I, 1548). — B. Bei kurzem Erwärmen des Jodmethylats des N.N-Dimethyl-1-tryptophan-methylesters mit 1%iger Natronlauge (VAN R., BARGER, *Soc.* 99, 2070). — F: 255° (Zers.) (VAN R.). $[\alpha]_D^{20}$: +91° bis 93° (VAN R.), +94,7° (verd. Ammoniak; c = 1,4) (VAN R., B.). — Reduziert Permanganat, Goldchlorid und Ferrisalze in der Kälte (VAN R., B.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge unter Bildung von Trimethylamin und Indol (VAN R.; VAN R., B.). — Gibt mit Glyoxylsäure und Schwefelsäure eine violette Färbung (VAN R., B.).

Hydroxymethylat des N.N-Dimethyl-1-tryptophan-methylesters $C_{15}H_{21}O_3N_2 = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CO_2CH_3$. — Jodid $C_{15}H_{21}O_3N_2 \cdot I$. B. Beim Erhitzen von 1-Tryptophan mit Methyljodid und methylalkoholischer Natronlauge (VAN ROMBURGH, BARGER, *Soc.* 99, 2069). Tafeln (aus Wasser). F: 197°. 100 g Wasser lösen bei 18° 0,5 g. Liefert beim Erwärmen mit 1%iger Natronlauge Hypaphorin (s. o.).

Bis- $\{[\alpha$ -carboxy- β -indolyl-(3)-äthylamino]-methyl}-äther (P) $C_{24}H_{30}O_5N_4 = [HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2]_2O$ (?). B. Man überschichtet 1-Tryptophan mit Äther und hält einen rotglühenden Glasstab oder eine rotglühende Platinspirale darüber (HOMER, *Biochem. J.* 7, 102; *C.* 1912 I, 1625). Aus N-Methylen-1-tryptophan (?) beim Kochen mit Wasser, verd. Säuren oder Alkalien (H., *Biochem. J.* 7, 106; *C.* 1912 I, 1625). — Krystalle mit 2 H₂O. F: 324° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in siedendem Eisessig und in Alkalien. — Liefert beim Erhitzen auf 150–200° eine Verbindung $C_{24}H_{24}O_4N_4$, die sich bei 225° unter Bildung von Skatol, Ammoniak und Kohlendioxyd zersetzt.

N-Methylen-1-tryptophan (P) $C_{13}H_{17}O_2N_2 = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(N:CH_2) \cdot CO_2H$ (?). B. Aus 1-Tryptophan und Formaldehyd in Wasser bei 38° (H., *Biochem. J.* 7, 105; *C.* 1912 I, 1625). — Gelbliche Krystalle mit 2 H₂O. F: 235–240° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Beginnt bei 150° sich zu zersetzen. Liefert beim Kochen mit Wasser, verd. Säuren und Alkalien die vorangehende Verbindung.

N-Carboxymethylen-1-tryptophan (P) $C_{13}H_{17}O_4N_2 = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(N:CH \cdot CO_2H) \cdot CO_2H$ (?). B. Aus Glyoxylsäure und 1-Tryptophan in Wasser (H., *Biochem. J.* 7, 107; *C.* 1912 I, 1625). — Krystalle. F: 324°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; löslich in wäßr. Alkalien, leicht löslich in konz. Säuren. — Liefert beim Erhitzen auf 205° eine Verbindung $C_{24}H_{24}O_4N_4$, die sich bei 225° unter Bildung von Skatol, Kohlendioxyd und Ammoniak zersetzt. — $NaC_{13}H_{15}O_4N_2 + 4H_2O$.

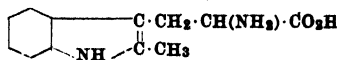
Glycyl-1-tryptophan $C_{13}H_{17}O_3N_3 = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (*S.* 549). Zur Löslichkeit in Wasser vgl. H. FISCHER, *B.* 43, 1963 Anm. 4). — Spaltung durch Enzyme: JACOBY, *Bio. Z.* 26, 337; KOBLANCK, LÖB, *Bio. Z.* 29, 102. — Wird durch Mercuriacetat in Soda-Lösung gefällt und läßt sich aus dem Niederschlag durch Schwefelwasserstoff wieder abscheiden (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* 67, 121). — Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* 13, 8; K., HAW, *Am. Soc.* 36, 464.

[1-Leucyl]-1-tryptophan $C_{17}H_{23}O_3N_3 = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (*S.* 550). Wird durch Hefepreßsaft in die Komponenten gespalten (ABDERHALDEN, GEDDERT, *H.* 74, 399).

[dl-Leucyl]-1-tryptophan $C_{17}H_{23}O_3N_3 = HNC_8H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch Umsetzung von 1-Tryptophan mit dl- α -Brom-isocaproylbromid in verd. Natronlauge und Behandlung des Reaktionsprodukt mit Ammoniak (ABDERHALDEN, GEDDERT, *H.* 74, 397). — Wird durch Hefepreßsaft in 1-Leucin, 1-Tryptophan und [d-Leucyl]-1-tryptophan gespalten.

3. Aminoderivate der β -[2-Methyl-indolyl-(3)]-propionsäure $C_{13}H_{15}O_2N$.

α -Amino- β -[2-methyl-indolyl-(3)]-propionsäure, 2-Methyl-tryptophan $C_{13}H_{15}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus α -Benzamino- β -[2-methyl-indolyl-(3)]-acrylsäure (*S.* 577) durch Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol und folgende Verseifung (ELLINGER, MATSUOKA, *H.* 91, 52; BARGER, EWINS, *Biochem. J.* 11, 61). — Prismen mit

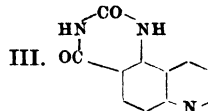
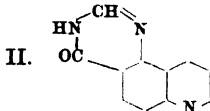
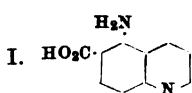


1 $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ (aus Methanol + Äther) (B., Ew.), Nadeln (aus verd. Alkohol) (ELL., M.). F: 263° bis 273° (B., Ew.), ca. 234° (ELL., M.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (B., Ew.). Schmeckt süßlich (ELL., M.; B., Ew.). — Liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid in siedender wäßriger Lösung 2-Methyl-indol-aldehyd-(3) (ELL., M.). — Verhalten im Organismus des Kaninchens: ELL., M.; im Organismus des Hundes: B., Ew. — Pikrat $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Orangerote Tafeln (aus Methanol + Petroläther). F: 173° (B., Ew.).

[β -Naphthalinsulfonyl]-2-methyl-tryptophan $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{HNC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$. B. Aus 2-Methyl-tryptophan und β -Naphthalinsulfochlorid in Gegenwart von Natronlauge (ELLINGER, MATSUOKA, H. 91, 53). — $\text{NaC}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$. Nadeln (aus Wasser). F: $172\text{—}173^\circ$.

c) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-13}\text{O}_2\text{N}$.

5-Amino-chinolin-carbonsäure-(6) $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Formel I. B. Beim Kochen von 5-Nitro-6-methyl-chinolin mit alkoh. Kalilauge (BOGERT, FISHER, Am. Soc. 34, 1572). — Rotbraune bis hellgelbe Masse (aus verd. Essigsäure). F: $218,5^\circ$ (korr.; Zers.); leicht löslich in Eisessig und Pyridin, schwerer in Wasser, Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol und Toluol, unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; leicht löslich in Alkalilauge und Mineralsäuren; die meisten Lösungen sind blaßrot (B., F., Am. Soc. 34,



1572). — Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk 5-Amino-chinolin (B., F., Am. Soc. 34, 1573). Gibt beim Erhitzen mit Formamid im Rohr auf 140° die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3879), beim Schmelzen mit Harnstoff die Verbindung der Formel III (Syst. No. 3888) (B., F., Am. Soc. 34, 1577, 1580). Bei der Einw. von siedendem Essigsäureanhydrid entsteht das Azlacton der 5-Acetamino-chinolin-carbonsäure-(6) (Syst. No. 4551) (B., F., Am. Soc. 34, 1574). — $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 + \text{HCl}$. Rote Nadeln oder orangefarbenes Pulver. F: $264,7^\circ$ (korr.; Zers.); leicht löslich in Wasser mit roter Farbe; schwer löslich in Salzsäure (B., F., Am. Soc. 34, 1573).

Methylester $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{NC}_6\text{H}_5(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$. B. Beim Behandeln von 5-Amino-chinolin-carbonsäure-(6) mit Dimethylsulfat und Natriumdicarbonat in Wasser (B., F., Am. Soc. 34, 1573). — Rote Nadeln mit $2\text{H}_2\text{O}$ (aus Wasser). Bildet wasserfrei ein scharlachrotes, amorphes, hygroskopisches Pulver vom Schmelzpunkt 245° (korr.; Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig; löslich in Salzsäure.

5-Benzal-amino-chinolin-carbonsäure-(6) $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{NC}_6\text{H}_5(\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. B. Beim Kochen von 5-Amino-chinolin-carbonsäure-(6) mit Benzaldehyd (B., F., Am. Soc. 34, 1575). — Nadeln (bei 110°). F: $221,4^\circ$ (korr.; Zers.). Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, Petroläther und Benzol.

5-Acetamino-chinolin-carbonsäure-(6) $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{NC}_6\text{H}_5(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. B. Durch Erwärmen des Azlactons der 5-Acetamino-chinolin-carbonsäure-(6) (Syst. No. 4551) mit verd. Kalilauge (B., F., Am. Soc. 34, 1574). — Gelbe Nadeln (bei 110°). F: 237° (korr.; Zers.). Löslich in Alkohol und verd. Essigsäure; löslich in Mineralsäuren.

d) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-17}\text{O}_2\text{N}$.

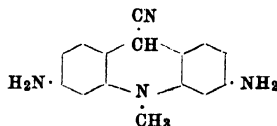
1. Aminoderivate der Carbazol-carbonsäure-(1) $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$.

6-[4-Oxy-anilino]-carbazol-carbonsäure-(1) $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot$
 $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion des Indophenols $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$ (aus Carbazol-carbonsäure-(1); S. 515) mit Schwefelnatrium (CASSELLA & Co., D. R. P. 241899; C. 1913 I, 299; *Frdl.* 10, 260). — Unlöslich in Wasser und verd. Säuren; löslich in verd. Alkalilauge mit hellgelber Farbe, die durch Oxydation an der Luft oder durch Zusatz von Natriumhypochlorit in Dunkelblau übergeht; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe (C. & Co., D. R. P. 241899). — Gibt beim Kochen mit Natriumpolysulfid und wenig Wasser einen Farbstoff, der Baumwolle aus gelber Küpe dunkelblau färbt (C. & Co., D. R. P. 238857; C. 1911 II, 1289; *Frdl.* 10, 306).

Äthylester $C_{21}H_{18}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{12}H_7N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion des Indophenols $C_{21}H_{18}O_3N_2$ (aus Carbazol-carbonsäure-(1)-äthylester; S. 515) mit Schwefelnatrium (C. & Co., D. R. P. 241899; *C.* 1912 I, 299; *Frdl.* 10, 260). — Hellgelb. Unlöslich in Wasser und verd. Säuren; leicht löslich in verd. Alkalilaugen mit hellgelber Farbe, die durch Oxydation in Blaurot übergeht (C. & Co., D. R. P. 241899). — Gibt beim Kochen mit Natriumpolysulfid und wenig Wasser einen Farbstoff, der Baumwolle aus gelber Küpe dunkelblau färbt (C. & Co., D. R. P. 238857; *C.* 1911 II, 1289; *Frdl.* 10, 306).

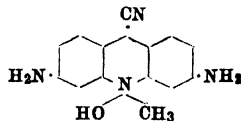
2. Aminoderivat der 9.10-Dihydro-acridin-carbonsäure-(9) $C_{14}H_{11}O_2N$.

10-Methyl-3.6-diamino-9.10-dihydro-acridin-carbonsäure-(9)-nitril, 10-Methyl-3.6-diamino-9-cyan-9.10-dihydro-acridin $C_{15}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei langsamem Erwärmen von 10-Methyl-3.6-diamino-acridiniumchlorid (Trypflavin) in Soda-Lösung mit Kaliumcyanid-Lösung auf etwa 75° (EHRlich, BENDA, *B.* 46, 1942). — Rötliches krystallinisches Pulver. Löslich in verd. Säuren mit rötlichgelber Farbe (E., B.). — Gibt beim Erwärmen mit Ferrichlorid in Salzsäure auf 60° Cyantrypflavin (s. u.) (E., B.; CASSELLA & Co., D. R. P. 269802; *C.* 1914 I, 720; *Frdl.* 11, 266). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 10-Methyl-3.6-diamino-acridiniumsulfat und eine Sulfonsäure [unlöslich in Säuren; fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalien und in Natriumacetat-Lösung] (E., B.).



e) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-19} O_2 N$.

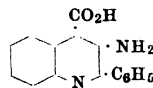
3.6-Diamino-acridin-[carbonsäure-(9)-nitril]-hydroxymethylat, 10-Methyl-3.6-diamino-9-cyan-acridiniumhydroxyd $C_{15}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{15}H_{13}N_4 \cdot Cl$, Cyantrypflavin. *B.* Beim Erhitzen von 10-Methyl-3.6-diamino-9-cyan-9.10-dihydro-acridin in Salzsäure mit Ferrichlorid auf 60° (EHRlich, BENDA, *B.* 46, 1943; CASSELLA & Co., D. R. P. 269802; *C.* 1914 I, 720; *Frdl.* 11, 266; vgl. dazu KEHRMANN, *A.* 414, 177). Dunkelgrüne Prismen mit metallischem Reflex (aus Wasser). Löslich in Wasser mit fuchsinroter Farbe ohne Fluoreszenz (E., B.; C. & Co.). Leicht löslich in Methylalkohol, sehr schwer in Alkohol; die alkoh. Lösungen zeigen schwache orangegelbe Fluoreszenz, desgl. die sehr verd. Lösung in Eisessig (E., B.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv citronengelber (E., B.) oder orangegelber (KEHRMANN, SANDOZ, *B.* 51, 390) Farbe; beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe nach Rot um (E., B.). Die wäßr. Lösung gibt selbst in großer Verdünnung mit verd. Mineralsäuren Niederschläge der Salze (E., B.). Gibt mit verd. Natronlauge bei 80° 10-Methyl-3.6-diamino-acridon, mit konz. Natronlauge blauviolette Flocken, die beim Verdünnen mit viel Wasser mit violetter Farbe in Lösung gehen (E., B.). Die verd. salzsaure Suspension gibt mit Natriumnitrit eine kornblumenblaue Diazoverbindung (E., B.). Der Tanninlack ist ziemlich alkalibeständig; die auf tannierter Baumwolle erzeugten safraninroten Färbungen sind seife- und sodaecht (E., B.).



3.6-Bis-dimethylamino-acridin-[carbonsäure-(9)-nitril]-hydroxymethylat, 10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-9-cyan-acridiniumhydroxyd $C_{19}H_{23}ON_4 = (HO)(CH_3)_2NC_{13}H_9[N(CH_3)_2]_2 \cdot CN$. — Chlorid $C_{19}H_{21}N_4 \cdot Cl$, Cyanacridiniumorange. *B.* Beim Erhitzen von 10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-acridiniumsalz mit Kaliumcyanid in wäßr. Lösung auf 95°, Lösen des Reaktionsprodukts in 1n-Salzsäure und Erwärmen mit Ferrichlorid auf 80° (EHRlich, BENDA, *B.* 46, 1949; CASSELLA, D. R. P. 269802; *C.* 1914 I, 720; *Frdl.* 11, 266). Grüne Krystalle (aus Salzsäure). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser mit violetter Farbe, leicht in Alkohol und Methanol mit violetter Farbe und schwach roter Fluoreszenz (E., B.; C. & Co.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe und schwacher grüner Fluoreszenz; beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe über Blau nach Violett um (E., B.; C. & Co.). Liefert beim Kochen mit 1n-Lauge 10-Methyl-3.6-bis-dimethylamino-acridon (S. 662) (E., B.). Färbt tannierte Baumwolle und Seide in tiefvioletten Tönen an (E., B.; C. & Co.).

f) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-21} O_2 N$.1. Aminoderivate der 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) $C_{16} H_{11} O_2 N$.

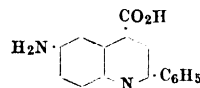
3-Amino-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 3-Amino-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{16} H_{12} O_2 N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufbewahren von Isatin mit ω -Amino-acetophenon in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Höchster Farb., D. R. P. 288865; *C.* 1916 I, 40; *Frdl.* 12, 726). Beim Kochen von 3-Acetamino-2-phenyl-cinchoninsäure mit Natronlauge (H. F., D. R. P. 287804; *C.* 1915 II, 1062; *Frdl.* 12, 725). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 222°; löslich in verd. Mineralsäuren (H. F., D. R. P. 287804).



[2-Phenyl-4-carboxy-chinoly-(3-amino)-methansulfonsäure¹⁾ $C_{17} H_{14} O_5 N_2 S = NC_9 H_4 (C_6 H_5) (NH \cdot CH_2 \cdot SO_3 H) \cdot CO_2 H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Erhitzen des Natriumsalzes der 3-Amino-2-phenyl-cinchoninsäure mit Formaldehyd und Natriumdisulfit in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (Höchster Farb., D. R. P. 292393; *C.* 1916 II, 40; *Frdl.* 13, 826). — Natriumsalz. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 140°. Leicht löslich in Methanol und Wasser, schwer in Alkohol und Aceton. Salzsäure fällt die freie Carbonsäure, die beim Kochen Schwefeldioxyd abspaltet.

3-Acetamino-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{18} H_{14} O_3 N_2 = NC_9 H_4 (C_6 H_5) (NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 H$. *B.* Beim Aufbewahren von ω -Acetamino-acetophenon und Isatin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Höchster Farb., D. R. P. 287804; *C.* 1915 II, 1062; *Frdl.* 12, 725). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 270°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

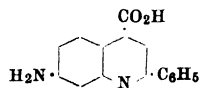
6-Amino-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Amino-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{16} H_{12} O_2 N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von p-Phenylendiamin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol (Ciusa, LUZZATTO, R. A. L. [5] 22 I, 306; *G.* 44 I, 66). Durch Kochen von 4-Amino-formanilid, Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol und Verseifen der entstehenden Formylaminoverbindung mit Natronlauge (Höchster Farb., D. R. P. 294159; *C.* 1916 II, 707; *Frdl.* 13, 824). Man kondensiert 5-Nitro-isatin mit Acetophenon mit Hilfe von wäßrig-alkoholischer Kalilauge und reduziert die entstandene 6-Nitro-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) mit Zinnchlorür und Salzsäure bei ca. 35° (H. F., D. R. P. 287804; *C.* 1915 II, 1062; *Frdl.* 12, 725). Beim Verseifen von 6-Acetamino-2-phenyl-cinchoninsäure mit Natronlauge (H. F., D. R. P. 294159; vgl. Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 287216; *C.* 1915 II, 933; *Frdl.* 12, 713). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). *F.*: 255° (H. F., D. R. P. 287804), 258° (Ch. F. SCH.). Löslich in Äther, Aceton und Alkohol mit grüner Fluorescenz, löslich in heißem Wasser und Natriumcarbonat-Lösung; durch Natriumacetat-Lösung fällbar (Ch. F. SCH.). Löslich in Alkalien mit gelbroter, in Säuren mit roter Farbe (Cl., LU.).



[2-Phenyl-4-carboxy-chinoly-(6-amino)-methansulfonsäure $C_{17} H_{14} O_5 N_2 S = NC_9 H_4 (C_6 H_5) (NH \cdot CH_2 \cdot SO_3 H) \cdot CO_2 H$ ¹⁾. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch kurzes Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Amino-2-phenyl-cinchoninsäure mit Formaldehyd und Natriumdisulfit in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (Höchster Farb., D. R. P. 292393; *C.* 1916 II, 40; *Frdl.* 13, 826). — Rote Krystalle. — Beim Kochen der wäßr. Lösung wird Schwefeldioxyd entwickelt. — Natriumsalz. Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). Bleibt bis 300° unverändert. Die wäßr. Lösung fluoresciert.

6-Acetamino-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{18} H_{14} O_3 N_2 = NC_9 H_4 (C_6 H_5) (NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 H$. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-acetanilid, Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 287216; *C.* 1915 II, 933; *Frdl.* 12, 713; Höchster Farb., D. R. P. 294159; *C.* 1916 II, 707; *Frdl.* 13, 824). — Natriumsalz. Krystalle.

7-Amino-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 7-Amino-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{16} H_{12} O_2 N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von 7-Acetamino-2-phenyl-cinchoninsäure mit Natronlauge (Höchster Farb., D. R. P. 292393, 294159; *C.* 1916 II, 40, 707; *Frdl.* 13, 824, 826). Zersetzt sich bei 281°. Löslich in Methanol.



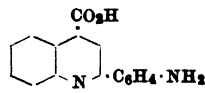
[2-Phenyl-4-carboxy-chinoly-(7-amino)-methansulfonsäure $C_{17} H_{14} O_5 N_2 S = NC_9 H_4 (C_6 H_5) (NH \cdot CH_2 \cdot SO_3 H) \cdot CO_2 H$ ¹⁾. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Erhitzen des Natriumsalzes der 7-Amino-2-phenyl-cinchoninsäure mit Formaldehyd und Natriumdisulfit in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (Höchster Farb., D. R. P. 292393; *C.* 1916 II, 40; *Frdl.* 13, 826). — Natriumsalz. Hygroskopisch. Schmilzt nicht bei 300°. Leicht löslich

¹⁾ Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

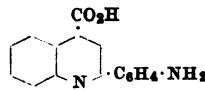
in Wasser und Methanol, schwerer in Alkohol, in den übrigen organischen Lösungsmitteln schwer löslich bis unlöslich.

7-Acetamino-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{18}H_{14}O_5N_2 = NC_6H_4(C_6H_5)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3-Amino-acetanilid in Alkohol mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure (Höchster Farb., D. R. P. 292393, 294159; *C.* 1916 II, 40, 707; *Frdl.* 13, 824, 826). — *F*: ca. 280—285°.

2-[2-Amino-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[2-Amino-phenyl]-cinchoninsäure $C_{16}H_{13}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-[2-Nitro-phenyl]-cinchoninsäure mit wäbr. Ammoniak und Ferrosulfat auf dem Wasserbad (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 279195; *C.* 1914 II, 1175; *Frdl.* 12, 712). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F*: 225—226°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in heißem Alkohol und heißem Essigester, sehr schwer in Äther; löslich in Säuren und Alkalien.



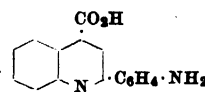
2-[3-Amino-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[3-Amino-phenyl]-cinchoninsäure $C_{16}H_{13}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isatin und 3-Amino-acetophenon in wäbrig-alkoholischer Kalilauge (Höchster Farb., D. R. P. 288865; *C.* 1916 I, 40; *Frdl.* 12, 726). Beim Erwärmen von 2-[3-Nitro-phenyl]-cinchoninsäure mit Natriumsulfid in Wasser (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 279195; *C.* 1914 II, 1175; *Frdl.* 12, 712). Beim Kochen von 2-[3-Acetamino-phenyl]-cinchoninsäure mit Natronlauge (H. F., D. R. P. 287804; *C.* 1915 II, 1062; *Frdl.* 12, 725). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 228° (H. F., D. R. P. 287804), 227—228° (unkorr.) (Ch. F. SCH.). Leicht löslich in kochendem Wasser; leicht löslich in Säuren und Alkalilauge (Ch. F. SCH.).



{3-[4-Carboxy-chinoly-(2)]-anilino}-methansulfonsäure $C_{17}H_{14}O_5N_2S = NC_6H_4(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Erhitzen des Natriumsalzes der 2-[3-Amino-phenyl]-cinchoninsäure mit Formaldehyd und Natriumdisulfid in wäbr. Lösung auf dem Wasserbad (Höchster Farb., D. R. P. 292393; *C.* 1916 II, 40; *Frdl.* 13, 826). — Rot. — Natriumsalz. Wasserhaltige Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 65°, wird dann wieder fest und verfärbt sich oberhalb 240°. Leicht löslich in Methanol, schwer in Alkohol. Salzsäure scheidet aus der wäbr. Lösung die freie Säure ab.

2-[3-Acetamino-phenyl]-cinchoninsäure $C_{18}H_{14}O_5N_2 = NC_6H_4(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Isatin und 3-Acetamino-acetophenon in wäbrig-alkoholischer Kalilauge (Höchster Farb., D. R. P. 287804; *C.* 1915 II, 1062; *Frdl.* 12, 725). — *F*: 246° (Zers.) (aus Methanol).

2-[4-Amino-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[4-Amino-phenyl]-cinchoninsäure $C_{16}H_{13}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-[4-Nitro-phenyl]-cinchoninsäure mit Natriumsulfid in Wasser (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 279195; *C.* 1914 II, 1175; *Frdl.* 12, 712). — Rotes Pulver. Sintert bei 193—194°, wird wieder fest und schmilzt bei 273°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren und Alkalilauge.

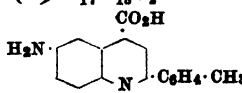


2-[4-Dimethylamino-phenyl]-cinchoninsäure $C_{18}H_{14}O_3N_2 = NC_6H_4(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd, Anilin und Brenztraubensäure in Alkohol (CRUSA, LUZZATTO, R. A. L. [5] 22 I, 305; *G.* 44 I, 65). — Rubinrote Krystalle (aus Alkohol). *F*: 192° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; die Lösung in Alkalien ist gelblich; die Lösung in verd. Säuren ist farblos; die Lösungen werden auf Zusatz von Alkohol intensiv rot.

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{17}H_{13}O_2N$.

1. Aminoderivat der 2-p-Tolyl-chinolin-carbonsäure-(4) $C_{17}H_{13}O_2N$.

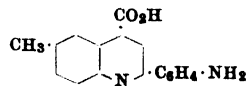
6-Amino-2-p-tolyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Amino-2-p-tolyl-cinchoninsäure $C_{17}H_{13}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-acetanilid, p-Toluyaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol und Verseifen der erhaltenen Acetaminoverbindung mit Natronlauge (Höchster Farb., D. R. P. 294159; *C.* 1916 II, 707; *Frdl.* 13, 824). — Rot. *F*: 292°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in wäbr. Aceton fluoresciert grün.



¹⁾ Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

2. **Aminoderivat der 6-Methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure - (4)** $C_{17}H_{15}O_2N$.

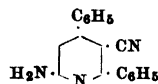
6-Methyl-2-[3-amino-phenyl]-chinolin-carbonsäure - (4), **6-Methyl-2-[3-amino-phenyl]-cinchoninsäure** $C_{17}H_{15}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von p-Toluidin mit 3-Amino-benzaldehyd und Brenztraubensäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 287216; *C.* 1915 II, 933; *Frdl.* 12, 713). Bei der Reduktion von 6-Methyl-2-[3-nitro-phenyl]-cinchoninsäure (Ch. F. SCH.). — F: 239—240°. Löslich in heißem Alkohol, Aceton und Benzol. — Formaldehydsulfoxylat-verbindung: Ch. F. SCH.



g) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-23} O_2 N$.

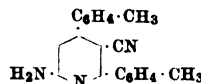
1. **Aminoderivat der 2.4-Diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3)** $C_{18}H_{13}O_2N$.

6-Amino-2.4-diphenyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, **6-Amino-2.4-diphenyl-3-cyan-pyridin** $C_{18}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) mit Oxyessigsäure im Rohr auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 44). — Nadeln mit $\frac{1}{2} H_2O$. F: 213°. — Pikrat $C_{18}H_{13}N_3 + C_6H_5O_7N_3$. Tiefgelber Niederschlag.



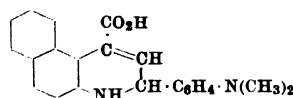
2. **Aminoderivat der 2.4-Di-p-tolyl-pyridin-carbonsäure-(3)** $C_{20}H_{17}O_2N$.

6-Amino-2.4-di-p-tolyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril, **6-Amino-2.4-di-p-tolyl-3-cyan-pyridin** $C_{20}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluacetodinitril mit Bernstein-säure in Alkohol im Rohr auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 43). — Krystalle. F: 165°. — Pikrat $C_{20}H_{17}N_3 + C_6H_5O_7N_3$. F: 205°.



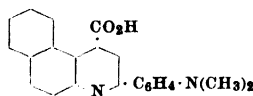
h) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-25} O_2 N$.

2-[4-Dimethylamino-phenyl]-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure - (4) (P), **2-[4-Dimethylamino-phenyl]-1.2-dihydro-5.6-benzo-cinchoninsäure (P)** („ α -p-Dimethylamino-phenyl-dihydro- β -naphthocinchoninsäure“(?)) $C_{23}H_{29}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Darstellung von α -p-Dimethylamino-phenyl- β -naphthocinchoninsäure aus Brenztraubensäure, β -Naphthylamin und 4-Dimethylamino-benzaldehyd als Nebenprodukt (CIUSA, *R. A. L.* [5] 23 II, 264; *G.* 46 I, 144; C., Buogo, *R. A. L.* [5] 23 II, 269; vgl. C., ZERBINI, *G.* 50 II [1920], 319). — Ziegelrotes Pulver mit $\frac{1}{3} H_2O$ (aus verd. Essigsäure). F: 275°; leicht löslich in verschiedenen Lösungsmitteln, unlöslich in kalter verdünnter Essigsäure (C., *G.* 46 I, 144; C., B.). — Liefert bei der Destillation über Natronkalk α -p-Dimethylamino-phenyl- β -naphthochinolin (C., *G.* 46 I, 144; C., B.).



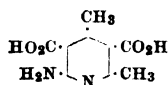
i) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-27} O_2 N$.

2-[4-Dimethylamino-phenyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), **2-[4-Dimethylamino-phenyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure** („ α -p-Dimethylamino-phenyl- β -naphthocinchoninsäure“) $C_{23}H_{29}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S.* 553). Bewirkt Steigerung der Harnsäureausscheidung (CIUSA, LUZZATTO, *R. A. L.* [5] 23 I, 307; *G.* 44 I, 69).



2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren.

6-Amino-2.4-dimethyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) $C_7H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dimethyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.3.5)-amid-(2) beim Behandeln mit alkal. Natriumbromit-Lösung (KIRPAL, REIMANN, *M.* 38, 254). — Tafeln (aus Wasser). F: 242° (Zers.). Verbraucht bei der Titration weniger als 2 Mol Alkalilauge.

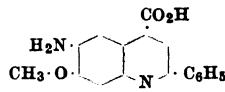


H. Amino-oxy-carbonsäuren.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{11}O_3N$.

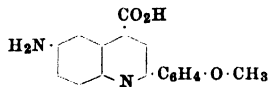
1. Aminoderivat der 7-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) $C_{16}H_{11}O_3N$.

6-Amino-7-methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Amino-7-methoxy-2-phenyl-cinchoninsäure $C_{17}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-2-acetamino-phenol-methyl-äther beim Kochen mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (Höchstes Farbw., D. R. P. 294159; C. 1916 II, 707; *Frdl.* 13, 825). — Orangefarben. Zersetzt sich bei 233°. Leicht löslich in Methanol, löslich in Alkohol, schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.



2. Aminoderivat der 2-[4-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4) $C_{16}H_{11}O_3N$.

6-Amino-2-[4-methoxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4), 6-Amino-2-[4-methoxy-phenyl]-cinchoninsäure $C_{17}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-acetanilid mit Anisaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (Höchstes Farbw., D. R. P. 294159; C. 1916 II, 707; *Frdl.* 13, 825). — Braunrotes Produkt (aus Nitrobenzol). Beginnt bei 305° sich zu zersetzen. Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln.



J. Amino-oxo-carbonsäuren.

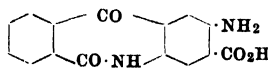
1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

4-Amino-6-oxo-2,4-dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3)-amid(?) $C_6H_{13}O_2N_3 = \begin{matrix} H_2C-C(CH_3)(NH_2)-C(=O)-NH_2 \\ | \\ OC-NH-C(=O)-CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Man läßt bei -10° bis -15°

Ammoniak auf Acetessigsäureamid in Äther oder während längerer Zeit auf Cyclobutan-dion-(1,3) in Äther einwirken und erhitzt das entstandene gelbe Öl im Wasserstoffstrom auf 110° (CHICK, WILSMORE, *Soc.* 97, 1992). — Krystalle (aus Aceton). F: 197° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in kaltem Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

Monolactam der 2',5'-Diamino-benzophenon-dicarbon-säure-(2,4') $C_{15}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'-Amino-5'-acetamino-benzophenon-dicarbon-säure-(2,4') beim Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure (AGFA, D. R. P. 258343; C. 1913 I, 1481; *Frdl.* 11, 566). — Orangefarbene Krystalle. F: ca. 340° ; fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien mit orangeroter Farbe (AGFA, D. R. P. 258343). — Liefert beim Behandeln mit einer Mischung aus 6 Tln. rauchender Schwefelsäure (50% Anhydrid-Gehalt) und 1 Tl. wasserfreier Borsäure anfangs bei 190° , dann bei $130-140^\circ$ und folgendem Zufügen von 1 Tl. rauchender Schwefelsäure (50% Anhydrid-Gehalt) 1,4-Diamino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(x) (AGFA, D. R. P. 261885; C. 1913 II, 397; *Frdl.* 11, 568).



3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

4-Brom-3-amino-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(4)-brommalonsäure-(2), Monolactam der α,α' -Dibrom- β,β' -diamino-adipinsäure- α,α' -dicarbonsäure $C_8H_8O_7N_2Br_2 = HO_2C \cdot BrC \cdot CH \cdot NH_2$ (S. 560). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak

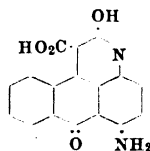
im Rohr auf 80—90° eine Verbindung $C_7H_8O_4N_3Br$ (s. u.); bei stärkerer Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht das Dilactam der $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -Tetraamino-adipinsäure (Syst. No. 3774) (TRAUBE, LAZAR, B. 46, 3440, 3444). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser auf 100° erhält man das Silbersalz des Monolactams der β,β' -Diamino- α,α' -dioxo-adipinsäure- α,α' -dicarbonsäure (s. u.) (Tr., L., B. 46, 3449). — $Ag_2C_8H_8O_7N_2Br_2$. Krystalle (Tr., L., B. 46, 3449).

Verbindung $C_7H_8O_4N_3Br$ (Dilactam einer α' -Brom- α,β,β' -triamino-adipinsäure-monocarbonsäure?). B. Aus dem Monolactam der α,α' -Dibrom- β,β' -diamino-adipinsäure- α,α' -dicarbonsäure beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 80—90° (TRAUBE, LAZAR, B. 46, 3444). — Nadeln mit $1\frac{1}{2} H_2O$ (aus Wasser). Verkohlt bei 280°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Verhalten bei Einw. von Zinkstaub: Tr., L. — Silbersalz. Nadeln. — Hydrobromid. Prismen (aus verd. Bromwasserstoffsäure). Wird durch Wasser sofort zersetzt.

K. Amino-oxo-oxo-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

4-Amino-anthrapyridon-carbonsäure-(3'), 4-Amino-pyridanthron-carbonsäure-(3') $C_{17}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. B. Aus 1,4-Diamino-anthrachinon beim Erhitzen mit Malonester auf 200° und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Natronlauge (Höchstler Farb., D. R. P. 250885; C. 1912 II, 1319; Frdl. 11, 578). — Rotes Pulver (aus Nitrobenzol). Löst sich in heißem Nitrobenzol mit gelblichroter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe und grüner Fluorescenz.



2. Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren mit 9 Sauerstoffatomen.

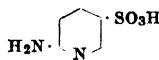
3-Amino-4-oxy-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(4)-oxymalonsäure-(2), Monolactam der β,β' -Diamino- α,α' -dioxo-adipinsäure- α,α' -dicarbonsäure $C_8H_{10}O_9N_2 = (HO_2C)(HO)C \cdot CH \cdot NH_2$ B. Das Silbersalz entsteht aus dem Silbersalz der $OC \cdot NH \cdot CH \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ 4-Brom-3-amino-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(4)-brommalonsäure-(2) (s. o.) beim Erhitzen mit Wasser auf 100° (TRAUBE, LAZAR, B. 46, 3449). — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen auf 180° das Dilactam der β,β' -Diamino- α,α' -dioxo-adipinsäure (Syst. No. 3637). — $AgC_8H_8O_9N_2$. Nadeln.

L. Amino-sulfonsäuren.

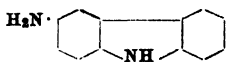
1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren.

a) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-5}O_3NS$.

6-Amino-pyridin-sulfonsäure-(3) $C_5H_5O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Amino-pyridin beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180° (TSCHITSCHIBABIN, TJSHELOWA, Ж. 50, 495; C. 1923 III, 1021). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 326—327° (Zers.).



b) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-15}O_3NS$.

6-Amino-carbazol-sulfonsäure-(3 P) $C_{12}H_{10}O_3N_2S$, s.  nebenstehende Formel. B. Aus 6-Nitro-carbazol-sulfonsäure-(3?) (S. 618) beim Erhitzen mit Eisen in verd. Säuren (Höchster Farbw., D. R. P. 291023; C. 1916 I, 777; *Frdl.* 12, 149). Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 6-Nitro-carbazol-sulfonsäure-(3?) mit Natriumsulfid in wäßr. Lösung (H. F.). — Farbloses Pulver, das an der Luft grau wird. Fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalilösungen und Alkalicarbonat-Lösungen. — Natriumsalz. Blättchen, die an der Luft bald dunkel werden.

9-Methyl-6-amino-carbazol-sulfonsäure-(3 P) $C_{13}H_{12}O_3N_2S = CH_3 \cdot NC_{12}H_8(SO_3H) \cdot NH_2$. B. Aus 9-Methyl-6-nitro-carbazol-sulfonsäure-(3?) (S. 618) beim Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung oder mit Zinkstaub in Wasser bei Gegenwart von Natriumchlorid (H. F., D. R. P. 291023; C. 1916 I, 777; *Frdl.* 12, 149). — Blaßviolett Pulver. Löslich in heißem Wasser.

6-[2,4-Dinitro-anilino]-carbazol-sulfonsäure-(3 P) $C_{18}H_{14}O_7N_4S = HNC_{12}H_8(SO_3H) \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. B. Aus 6-Amino-carbazol-sulfonsäure-(3?) beim Erwärmen mit 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol und Soda-Lösung auf 80–90° (H. F., D. R. P. 282317; C. 1915 I, 587; *Frdl.* 12, 308). — Rote Kristalle.

x.x.x-Triamino-carbazol-sulfonsäure-(x) $C_{13}H_{12}O_3N_4S = HNC_{12}H_8(NH_2)_3 \cdot SO_3H$. B. Aus Carbazol-trisulfonsäure-(1.3.6) (S. 619) beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf 40–50°, Zufügen von Natriumnitrat oder Kaliumnitrat, Erhitzen auf 90–100° und Reduzieren der entstandenen Trinitrocarbazolsulfonsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure, mit Eisen und Essigsäure oder mit alkal. $Na_2S_2O_4$ -Lösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 275975; C. 1914 II, 183; *Frdl.* 12, 150). — Schwer löslich in kaltem Wasser (C. & Co., D. R. P. 275975). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 275896; C. 1914 II, 369; *Frdl.* 12, 343. — $C_{13}H_{12}O_3N_4S + 2HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (C. & Co., D. R. P. 275975).

2. Aminoderivate der Disulfonsäuren.

x-Amino-carbazol-disulfonsäure-(3.6 P) $C_{12}H_{10}O_4N_2S_2 = HNC_{12}H_8(NH_2)(SO_3H)_2$ (S. 561). Verwendung zur Herstellung eines Harnstoff-Derivats: BAYER & Co., D. R. P. 291351; C. 1916 I, 913; *Frdl.* 12, 129.

8-Amino-carbazol-disulfonsäure-(x.x) $C_{12}H_{10}O_4N_2S_2 = HNC_{12}H_8(NH_2)(SO_3H)_2$. B. Aus 3-Nitro-carbazol-disulfonsäure-(x.x) (S. 619) bei der Reduktion mit Ferrosulfat in alkal. Lösung (SCHWALBE, WOLFF, B. 44, 237; *Soc.* 99, 107). — $K_2C_{12}H_8O_4N_2S_2$. Silbergrau.

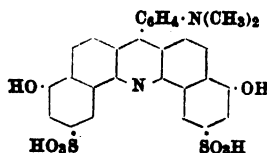
M. Amino-oxy-sulfonsäuren.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_{27}H_{17}O_3N$.

1. **Aminoderivat einer Sulfonsäure des 6'.3''-Dioxy-9-phenyl-[dibenzo-1'.2':3.4; 1''.2'':5.6-acridins]** $C_{27}H_{17}O_3N$.

6'.3''-Dioxy-9-[4-dimethylamino-phenyl]-[dibenzo-1'.2':3.4; 1''.2'':5.6-acridin]-disulfonsäure-(4'.5'')

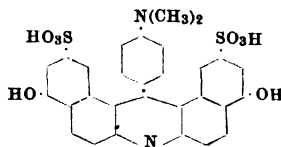
$C_{29}H_{23}O_5N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Erwärmen mit Dimethylanilin und Formaldehyd in salzsaurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 272612; C. 1914 I, 1536; *Frdl.* 11, 268). — Olivgrün. — Die Lösungen in Natronlauge und in Salzsäure sind orange, die Lösung in Natriumacetat-Lösung ist grüngelb. Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert gelbgrün.



2. Aminoderivat einer Sulfonsäure des 3'.6''-Dioxy-9-phenyl-[dibenzo-1'.2'':1.2;1''.2'':7.8-acridins] $C_{27}H_{17}O_4N$.

3'.6''-Dioxy-9-[4-dimethylamino-phenyl]-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':7.8-acridin]-disulfonsäure-(5'.4')

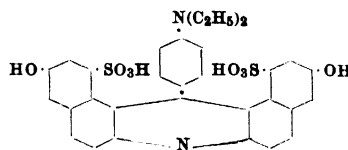
$C_{29}H_{23}O_4N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Formaldehyd in verd. Salzsäure auf 70–100° (Höchstes Farbwerte, D. R. P. 272612; *C.* 1914 I, 1536; *Frdl.* 11, 268). — Orangerotes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Die Lösungen in Natronlauge und in Salzsäure sind gelb, die Lösung in Natriumacetat-Lösung ist orange. Die gelben Lösungen in konzentrierter bzw. rauchender Schwefelsäure fluorescieren grüngelb bzw. blau.



3. Aminoderivat einer Sulfonsäure des 4'.5''-Dioxy-9-phenyl-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':7.8-acridins] $C_{27}H_{17}O_4N$.

4'.5''-Dioxy-9-[4-diäthylamino-phenyl]-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':7.8-acridin]-disulfonsäure-

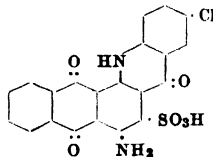
(6'.3') $C_{31}H_{29}O_4N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) durch Erhitzen mit Diäthylanilin und Formaldehyd in salzsaurer Lösung (Höchstes Farbwerte, D. R. P. 272612; *C.* 1914 I, 1536; *Frdl.* 11, 268). — Orangegelb. — Die Lösungen in Natronlauge und in Salzsäure sind orange. Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure sowie die gelbe Lösung in rauchender Schwefelsäure fluorescieren grün.



N. Amino-oxo-sulfonsäuren.

7-Chlor-2-amino-3.4-phthalyl-acridon-sulfonsäure-(1),

5'-Chlor-4-amino-anthrachinon-2.1(N);1'.2'(N)-benzol-acridon-sulfonsäure-(3) $C_{21}H_{11}O_6N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Kondensation mit dem Kaliumsalz der 5-Chlor-anthrachinon-säure und Behandlung des Reaktionsprodukts mit rauchender Schwefelsäure bei 20–25° (BASF, D. R. P. 287614; *C.* 1915 II, 1036; *Frdl.* 12, 477). — Grünes Pulver. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser und Alkohol mit blaugrüner, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe (BASF, D. R. P. 287614). — Liefert beim Kochen mit Trichlorbenzol oder Nitrobenzol 7-Chlor-2-amino-3.4-phthalyl-acridon (BASF, D. R. P. 287615; *C.* 1915 II, 1037; *Frdl.* 12, 478). — Färbt Wolle aus saurem Bad grün (BASF, D. R. P. 287614).



VII. Hydroxylamine.

4-Hydroxylamino-2.5-diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-nitril, 4-Hydroxylamino-2.5-diphenyl-3-cyan-pyrrol bezw. **4-Oximino-2.5-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin-carbonsäure-(3)-nitril, 4-Oximino-2.5-diphenyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolin** $C_{17}H_{13}ON_3 = HO \cdot HN \cdot C \text{---} C \cdot CN$ bezw. $HO \cdot N : C \text{---} C \cdot CN$. $B.$ Aus 2.5-Diphenyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolon-(4) (S. 560) und salzsaurem Hydroxylamin in Methanol bei 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 50). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 170°.

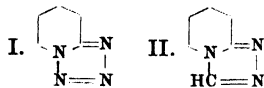
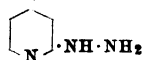
VIII. Hydrazine.

A. Hydrazinoderivate der Stammkerne.

1. Monohydrazine $C_nH_{2n-3}N_3$.

1. Hydrazine $C_5H_7N_3$.

1. 2-Hydrazino-pyridin, α -Pyridylhydrazin $C_5H_7N_3$, s. nebenstehende Formel. $B.$ Beim Kochen von 2-Chlor-pyridin mit überschüssigem Hydrazinhydrat (FARGHER, FURNESS, *Soc.* 107, 691). Bei der Reduktion von 2-Nitramino-pyridin mit Zinkstaub und Alkalilauge bei 0° (TSCHITSCHIBABIN, RASORENOW, *Ж.* 47, 1295; *C.* 1916 II, 16). — Nadeln (aus Petroläther). $F: 46\text{—}48^\circ$ (TSCH., R.), ca. 46° (FA., FU.). $Kp_{20}: 140^\circ$; $Kp_{55}: 170^\circ$; $Kp_{140}: 185^\circ$ (FA., FU.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther (TSCH., R.). — Oxydiert sich an der Luft (TSCH., R.). Reduziert FEHLINGSche Lösung (FA., FU.; TSCH., R.) und ammoniakalische Silber-Lösung (TSCH., R.). Liefert mit Natriumnitrit und Essigsäure die Verbindung der Formel I (Syst. No. 4018) (FA., FU.). Beim Kochen mit Ameisensäure entsteht die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3803) (FA., FU.). Bei der Umsetzung mit 2-Chlor-chinolin erhält man N-[Pyridyl-(2)]-N'-[chinolyl-(2)]-hydrazin (FA., FU.). — $2C_5H_7N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Niederschlag. $F: 256^\circ$ (Zers.) (FA., FU.). — Pikrat $C_5H_7N_3 + C_6H_5O_3N_3$. Nadeln (aus Alkohol). $F: 160\text{—}161^\circ$ (Zers.); unlöslich in Wasser (FA., FU.).



Acetaldehyd- α -pyridylhydrazon $C_7H_9N_3 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$. $B.$ Aus Acetaldehyd und α -Pyridylhydrazin in Äther (FARGHER, FURNESS, *Soc.* 107, 692). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Petroläther). $F: 70^\circ$. Die Lösung in Alkohol gibt mit einer Spur Kaliumhydroxyd eine rosa Färbung.

Aceton- α -pyridylhydrazon $C_8H_{11}N_3 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. $B.$ Aus Aceton und α -Pyridylhydrazin (FA., FU., *Soc.* 107, 692). — Prismen (aus Petroläther). $F: 73^\circ$. $Kp_{25}: 145^\circ$; $Kp_{35}: 160^\circ$; $Kp_{70}: 180^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. Leicht löslich in verd. Säuren.

Benzaldehyd- α -pyridylhydrazon $C_{11}H_{11}N_3 = NC_5H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. $B.$ Aus Benzaldehyd und α -Pyridylhydrazin in Essigsäure (FA., FU., *Soc.* 107, 692; TSCHITSCHIBABIN, RASORENOW, *Ж.* 47, 1296; *C.* 1916 II, 16). — Nadeln (aus Wasser), Nadeln oder Prismen (aus Benzol oder Alkohol). $F: 148^\circ$ (FA., FU.), $150\text{—}151^\circ$ (TSCH., R.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (TSCH., R.).

Acetophenon- α -pyridylhydrazon $C_{13}H_{13}N_3 = NC_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und α -Pyridylhydrazin in Alkohol (FA., Fu., Soc. 107, 693). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90°.

N-Acetyl-N'- α -pyridyl-hydrazin $C_7H_9ON_3 = NC_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α -Pyridylhydrazin und Acetanhydrid (FA., Fu., Soc. 107, 694). — Prismen (aus Benzol). F: 150°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr schwer löslich in Benzol.

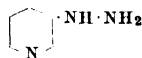
1- α -Pyridyl-semicarbazid $C_6H_8ON_4 = NC_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem α -Pyridylhydrazin mit Kaliumcyanat in wäbr. Lösung (FA., Fu., Soc. 107, 694). — Krystalle (aus Wasser). F: 186°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser und in Säuren.

N- α -Pyridylamino-phthalimid, N.N-Phthalyl-N'- α -pyridyl-hydrazin $C_{13}H_9O_2N_3 = NC_6H_4 \cdot NH \cdot N < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von α -Pyridylhydrazin mit Phthalsäureanhydrid in Alkohol (FA., Fu., Soc. 107, 694). — Prismen (aus Alkohol). F: 208°.

Brenztraubensäure- α -pyridylhydrazon $C_8H_9O_2N_3 = NC_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α -Pyridylhydrazin und Brenztraubensäure in Äther (FA., Fu., Soc. 107, 693). — Nadeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 188° (CO_2 -Entwicklung). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform und Benzol; löslich in Säuren und Alkaliläugen.

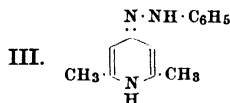
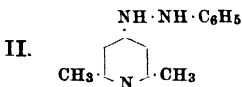
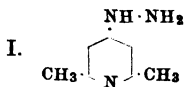
Brenztraubensäureäthylester- α -pyridylhydrazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = NC_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Brenztraubensäure- α -pyridylhydrazon mit Alkohol und Schwefelsäure (FA., Fu., Soc. 107, 693). Aus α -Pyridylhydrazin und Brenztraubensäureäthylester in alkoh. Lösung (FA., Fu.). — Krystalle (aus Petroläther). Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 74°.

2. **3-Hydrazino-pyridin, β -Pyridylhydrazin** $C_5H_7N_3$, s. neben-



stehende Formel.
N.N'-Di- β -pyridyl-hydrazin, 3,3'-Hydrazopyridin $C_{10}H_{10}N_4 = NC_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_5H_4N$. *B.* Durch Reduktion von β - β' -Azopyridin mit Zinkstaub und siedender wäbrig-alkoholischer Natronlauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre (FRIEDL., M. 34, 765). — Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 190° rötlich und schmilzt bei 202° zu einer roten Flüssigkeit. In reinem Zustand beständig. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — Oxydiert sich in Gegenwart von Alkali bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Hitze rasch zu 3,3'-Azopyridin.

2. **4-Hydrazino-2,6-dimethyl-pyridin, γ -Hydrazino- $\alpha\alpha'$ -lutidin, [2,6-Dimethyl-pyridyl-(4)]-hydrazin** $C_7H_{11}N_3$, Formel I.

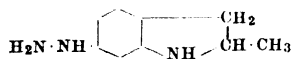


4-Phenylhydrazino-2,6-dimethyl-pyridin, N-Phenyl-N'-[2,6-dimethyl-pyridyl-(4)]-hydrazin $C_{13}H_{15}N_3$, Formel II.

2,6-Dimethyl-pyridon-(4)-phenylhydrazon, Lutidon-phenylhydrazon $C_{13}H_{15}N_3$, Formel III, s. S. 281.

2. Monohydrazine $C_nH_{2n-5}N_3$.

6-Hydrazino-2-methyl-indolin, [2-Methyl-indoliny-(6)]-hydrazin $C_8H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel.



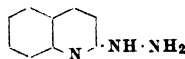
1-Benzoyl-6-hydrazino-2-methyl-indolin $C_{16}H_{17}ON_3 = H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot N < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ N(CO \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_3$. *B.* Man diazotiert 1-Benzoyl 6-amino-2-methyl-indolin und reduziert das Diazoniumsalz mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (v. BRAUN, B. 49, 1266). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150–151°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Wasser, Äther und Petroläther. — Scheidet in essigsaurer Lösung mit Galaktose ein Hydrazon (s. Syst. No. 4753 k) ab, nicht aber mit Glucose, Fructose, Mannose, Arabinose und Xylose. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 197°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

1-[1-Benzoyl-2-methyl-indoliny]- (6)-semicarbasid $C_{17}H_{18}O_2N_4 =$
 $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CO \cdot C_6H_5) \end{array} \cdot CH \cdot CH_3$. B. Aus 1-Benzoyl-6-hydrazino-2-methyl-indolin und Kaliumcyanat in essigsaurer Lösung (v. B., B. 49, 1267). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 213°.

4-Phenyl-1-[1-Benzoyl-2-methyl-indoliny]- (6)-thiosemicarbasid $C_{23}H_{24}ON_4S =$
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CO \cdot C_6H_5) \end{array} \cdot CH \cdot CH_3$. B. Aus 1-Benzoyl-6-hydrazino-2-methyl-indolin und Phenylsenföhl (v. B., B. 49, 1267). — F: 204°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

3. Monohydrazine $C_nH_{2n-9}N_3$.

2-Hydrazino-chinolin, [Chinoly]- (2)-hydrazin $C_9H_8N_3$,
 s. nebenstehende Formel (S. 564). B. Entsteht fast quantitativ bei 1-stündigem Kochen von 12 g 2-Chlor-chinolin mit 50 g Hydrazinhydrat (PERKIN, ROBINSON, Soc. 103, 1978). — F: 142–143°.



Acetaldehyd-[chinoly]- (2)-hydrazon $C_{11}H_{11}N_3 = NC_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$. B. Aus [Chinoly]- (2)-hydrazin und Acetaldehyd in Alkohol unter Kühlung (FARGHER, FURNESS, Soc. 107, 696). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. — Gibt mit alkoh. Kalilauge eine rosa Färbung.

Aceton-[chinoly]- (2)-hydrazon $C_{12}H_{13}N_3 = NC_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$. B. Aus [Chinoly]- (2)-hydrazin und Aceton (PERKIN, ROBINSON, Soc. 103, 1978). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 100° (nach vorherigem Erweichen).

Acetophenon-[chinoly]- (2)-hydrazon $C_{17}H_{15}N_3 = NC_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Acetophenon und [Chinoly]- (2)-hydrazin in Eisessig (FARGHER, FURNESS, Soc. 107, 697). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122°.

N-Acetyl-N'-[chinoly]- (2)-hydrazin $C_{11}H_{11}ON_3 = NC_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus [Chinoly]- (2)-hydrazin und Acetanhydrid (FA., FU., Soc. 107, 698). — Prismen (aus Alkohol). F: 195°.

N-Benzoyl-N'-[chinoly]- (2)-hydrazin $C_{16}H_{13}ON_3 = NC_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus [Chinoly]- (2)-hydrazin bei der Einw. von Benzoylchlorid oder beim Kochen mit Benzoesäureanhydrid in Alkohol (FA., FU., Soc. 107, 698). — Nadeln (aus Aceton). F: 204°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol.

N-[Chinoly]- (2)-amino]-succinimid, N,N-Succinyl-N'-[chinoly]- (2)-hydrazin $C_{13}H_{11}O_2N_3 = NC_6H_5 \cdot NH \cdot N < \begin{array}{c} CO \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{array}$. B. Aus [Chinoly]- (2)-hydrazin und Bernstein-säureanhydrid beim Erwärmen in Alkohol (FA., FU., Soc. 107, 698). — Blaßgelbe Rhomben (aus Alkohol). Schmilzt bei 160° und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur.

N-[Chinoly]- (2)-amino]-phthalimid, N,N-Phthalyl-N'-[chinoly]- (2)-hydrazin $C_{17}H_{11}O_2N_3 = NC_6H_5 \cdot NH \cdot N < \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} > C_6H_4$. B. Aus Phthalsäureanhydrid und [Chinoly]- (2)-hydrazin beim Kochen in Alkohol (FA., FU., Soc. 107, 699). — Blaßorangefarbene Tafeln (aus Alkohol). F: 236°.

Brenztraubensäure-[chinoly]- (2)-hydrazon $C_{11}H_{11}O_2N_3 = NC_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. B. Aus Brenztraubensäure und [Chinoly]- (2)-hydrazin in Äther (FA., FU., Soc. 107, 697). — Gelber Niederschlag. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Färbt sich bei 170° dunkel und zersetzt sich bei 200° unter Entwicklung von Kohlen-dioxyd und Ammoniak.

Brenztraubensäureäthylester-[chinoly]- (2)-hydrazon $C_{14}H_{15}O_2N_3 = NC_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Brenztraubensäure-[chinoly]- (2)-hydrazon] beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure (FA., FU., Soc. 107, 697). — F: 134°.

Acetessigsäureäthylester-[chinoly]- (2)-hydrazon $C_{15}H_{17}O_2N_3 = NC_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Aufbewahren eines Gemisches aus Acetessigsäureäthyl-ester und [Chinoly]- (2)-hydrazin (FA., FU., Soc. 107, 699). — Nadeln (aus Petroläther). F: 90°. — Beim Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht 1-[Chinoly]- (2)-3-methyl-pyr-azolon-(5).

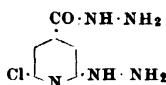
Lävulinsäure-[chinolyl-(2)-hydrazon] $C_{14}H_{15}O_3N_3 = NC_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure und [Chinolyl-(2)]-hydrazin in Alkohol (F.A., Fu., Soc. 107, 698). — Krystalle (aus Alkohol). F: 200° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

N-[Pyridyl-(2)]-N'-[chinolyl-(2)]-hydrazin $C_{14}H_{13}N_4 = NC_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_5H_4N$. *B.* Aus 2-Chlor-chinolin und α -Pyridylhydrazin in Pyridin (F.A., Fu., Soc. 107, 696). — Krystalle (aus Alkohol). F: 177°. Sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther, ziemlich leicht in siedendem Alkohol.

B. Hydrazino-carbonsäuren.

1. Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}O_2N$.

6-Chlor-2-hydrazino-pyridin-carbonsäure-(4)-hydrazid $C_6H_5ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 2,6-Dichlor-pyridin-carbonsäure-(4)-methylester mit Hydrazinhydrat in geringem Überschuß auf dem Wasserbad (H. MEYER, v. BECK, M. 36, 736). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Schmilzt bei 226° unter Rotfärbung; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Braunfärbung. Löslich in heißem Wasser, verd. Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.



2. Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-21}O_2N$.

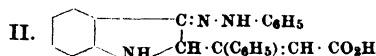
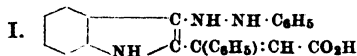
Hydrazinoderivate der Monocarbonsäuren $C_{17}H_{13}O_2N$.

1. Hydrazinoderivat der 2,5-Diphenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{13}O_2N$.

4-Phenylhydrazino-2,5-diphenyl-3-cyan-pyrrol bzw. **4-Phenylhydrazono-2,5-diphenyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolin** $C_{13}H_9N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C \equiv C \cdot CN$ bzw. $C_6H_5 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot NH \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5$ bzw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \equiv C \cdot CN$ *B.* Beim Erhitzen von 2,5-Diphenyl-3-cyan- Δ^2 -pyrrolon-(4) (S. 560) mit überschüssigem Phenylhydrazin (v. MEYER, J. pr. [2] 90, 49). — Nicht völlig rein erhalten. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 260°. Schwer löslich in Äther.

2. Hydrazinoderivat der β -[Indolyl-(2)]-zimtsäure $C_{17}H_{13}O_2N$.

β -[3-Phenylhydrazino-indolyl-(2)]-zimtsäure bzw. **β -[3-Phenylhydrazono-indolyl-(2)]-zimtsäure** $C_{23}H_{19}O_3N_3$, Formel I bzw. II. *B.* Aus β -[3-Oxy-indolyl-(2)]-

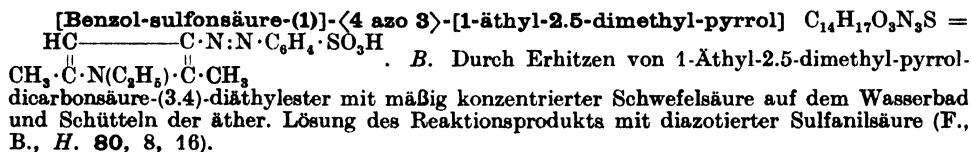
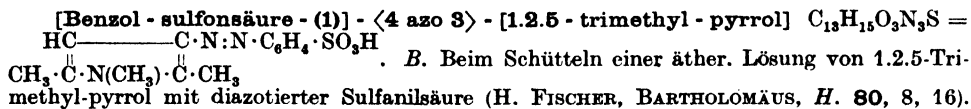
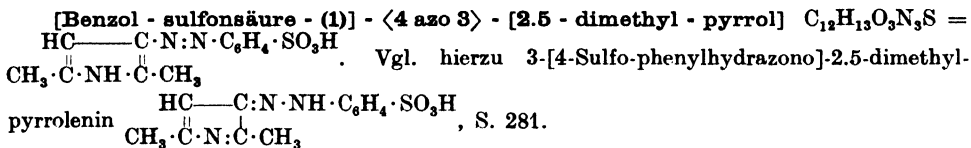
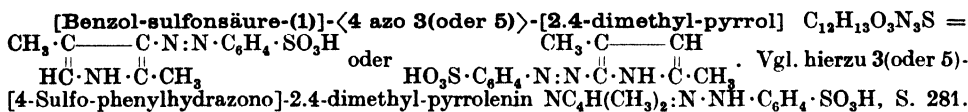
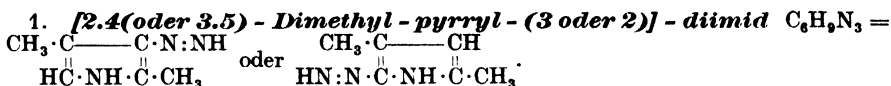
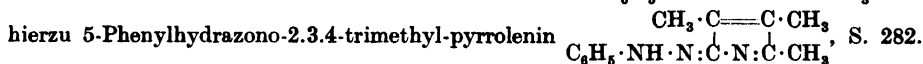
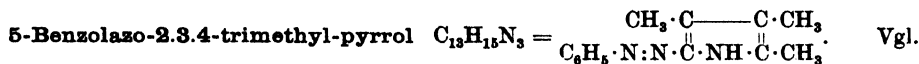


zimtsäure (S. 560) und Phenylhydrazin in Eisessig (SCHOLTZ, B. 51, 1650). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 221°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in heißem Alkohol.

IX. Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die vom Typus $R \cdot N:NH$ ableitbar sind.)

A. Mono-azo-derivate der Stammkerne.

1. Verbindungen $C_n H_{2n-3} N_3 = N C_n H_{2n-4} \cdot N:NH$.1. Verbindungen $C_6H_9N_3$.2. Verbindungen $C_7H_{11}N_3$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2.3.4-trimethyl-pyrrol] $C_{13}H_{15}O_3N_3S =$
 $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$
 $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$ Vgl. hierzu 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3.4-trimethyl-
 pyrrolenin $CH_3 \cdot C = C \cdot CH_3$
 $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : \overset{||}{C} \cdot N : \overset{||}{C} \cdot CH_3$, S. 282.

2. [2.4.5-Trimethyl-pyrrol-(3)]-diimid $C_7H_{11}N_3 =$ $HN : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$
 $CH_3 \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.3.5-trimethyl-pyrrol] $C_{13}H_{15}O_3N_3S =$
 $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ Vgl. hierzu 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3.5-trimethyl-
 pyrrolenin $CH_3 \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$
 $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot CH_3$, S. 282.
 $CH_3 \cdot \overset{||}{C} : N : \overset{||}{C} \cdot CH_3$

3. Verbindungen $C_8H_{13}N_3$.

1. [4.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol-(2)]-diimid $C_8H_{13}N_3 =$ $C_2H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$
 $HN : N \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_3N_3S =$
 $C_2H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ Vgl. hierzu 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3-dimethyl-
 4-äthyl-pyrrolenin $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$
 $C_2H_5 \cdot C = C \cdot CH_3$, S. 283.
 $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : \overset{||}{C} \cdot N : \overset{||}{C} \cdot CH_3$

2. [3.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol-(2)]-diimid $C_8H_{13}N_3 =$ $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot C_2H_5$
 $HN : N \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$

5-Benzolazo-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol $C_{14}H_{17}N_3 =$ $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot C_2H_5$
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$

Vgl. hierzu 5-Phenylhydrazono-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrolenin $CH_3 \cdot C = C \cdot C_2H_5$
 S. 283. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : \overset{||}{C} \cdot N : \overset{||}{C} \cdot CH_3$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_3N_3S =$
 $CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot C_2H_5$ Vgl. hierzu 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-
 3-äthyl-pyrrolenin $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$
 $CH_3 \cdot C = C \cdot C_2H_5$, S. 284.
 $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : \overset{||}{C} \cdot N : \overset{||}{C} \cdot CH_3$

3. [4.5-Dimethyl-2-äthyl-pyrrol-(3)]-diimid $C_8H_{13}N_3 =$ $HN : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$
 $C_2H_5 \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.3-dimethyl-5-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_3N_3S =$
 $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot CH_3$ Vgl. hierzu 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.3-dimethyl-
 5-äthyl-pyrrolenin $C_2H_5 \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$
 $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot CH_3$, S. 285.
 $C_2H_5 \cdot \overset{||}{C} : N : \overset{||}{C} \cdot CH_3$

4. [2.5-Dimethyl-4-äthyl-pyrrol-(3)]-diimid $C_8H_{13}N_3 =$ $HN : N \cdot C \text{---} C \cdot C_2H_5$
 $CH_3 \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.5-dimethyl-3-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_3N_3S =$
 $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C \text{---} C \cdot C_2H_5$ Vgl. hierzu 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.5-dimethyl-
 3-äthyl-pyrrolenin $CH_3 \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$
 $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot C_2H_5$, S. 285.
 $CH_3 \cdot \overset{||}{C} : N : \overset{||}{C} \cdot CH_3$

5. [2.4-Dimethyl-5-äthyl-pyrryl-(3)]-diimid $C_8H_{11}N_3 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - C : N : NH \\ C_2H_5 \cdot \overset{|}{C} \cdot NH \cdot \overset{|}{C} \cdot CH_3 \end{array}$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-〈4 azo 3〉-[2.4-dimethyl-5-äthyl-pyrrol] $C_{14}H_{17}O_2N_2S = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C - C : N : N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \\ C_2H_5 \cdot \overset{|}{C} \cdot NH \cdot \overset{|}{C} \cdot CH_3 \end{array}$. Vgl. hierzu 3-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-5-äthyl-pyrrolenin $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C - C : N : NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \\ C_2H_5 \cdot \overset{|}{C} \cdot N : \overset{|}{C} \cdot CH_3 \end{array}$, S. 285.

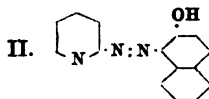
4. [4-Methyl-2.5-diäthyl-pyrryl-(3)]-diimid $C_9H_{11}N_3 = \begin{array}{c} HN : N : C - C \cdot CH_3 \\ C_2H_5 \cdot \overset{|}{C} \cdot NH \cdot \overset{|}{C} \cdot C_2H_5 \end{array}$
[Benzol-sulfonsäure-(1)]-〈4 azo 4〉-[3-methyl-2.5-diäthyl-pyrrol] $C_{15}H_{19}O_2N_2S = \begin{array}{c} HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N : C - C \cdot CH_3 \\ C_2H_5 \cdot \overset{|}{C} \cdot NH \cdot \overset{|}{C} \cdot C_2H_5 \end{array}$. Vgl. hierzu 4-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-3-methyl-2.5-di-äthyl-pyrrolenin $\begin{array}{c} HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH : N : C - C \cdot CH_3 \\ C_2H_5 \cdot \overset{|}{C} : N \cdot \overset{|}{C} \cdot C_2H_5 \end{array}$, S. 286.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-5}N_3 = NC_nH_{2n-6} \cdot N : NH$.

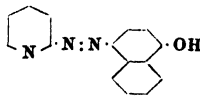
Verbindungen $C_8H_5N_3$.

1. α -Pyridyldiimid $C_8H_5N_3$, Formel I.

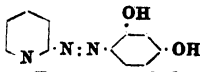
Pyridin - 〈2 azo 1〉 - naphthol - (2) $C_{15}H_{11}ON_3$, Formel II. B. Aus β -Naphthol und Natrium- α -pyridinisodiazotat (S. 702) in absol. Alkohol unter Einleiten von Kohlendioxyd (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, *Ж.* 47, 1585; *C.* 1916 II, 229; *Tsch.*, *Ж.* 50, 513; *C.* 1923 III, 1022). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (*Tsch.*). Löslich in Äther, unlöslich in Wasser (*Tsch.*). Löslich in heißer verdünnter Alkalilauge (*Tsch.*, *Rj.*). Die Lösung in verd. Säuren ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure violett (*Tsch.*). — Färbt Baumwolle rot (*Tsch.*, *Rj.*). — $C_{15}H_{11}ON_3 + HCl$. Rote Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser, schwer löslich in konz. Salzsäure (*Tsch.*).



Pyridin - 〈3 azo 4〉 - naphthol - (1) $C_{15}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Natrium- α -pyridinisodiazotat (S. 702) auf α -Naphthol in absol. Alkohol unter Einleiten von Kohlendioxyd (*TSCHITSCHIBABIN*, *Ж.* 50, 515; *C.* 1923 III, 1022). — Grünlichgrüne Nadeln. Unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelviolett, die Lösungen in verd. Säuren und Alkalilauge sind rot.

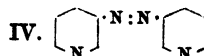
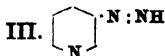


Pyridin-〈2 azo 4〉-resorcin $C_{11}H_7O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Resorcin und Natrium- α -pyridinisodiazotat in absol. Alkohol unter Einleiten von Kohlendioxyd (*TSCHITSCHIBABIN*, *Ж.* 50, 516, 518; *C.* 1923 III, 1022). — Orangefarbene mikroskopische Prismen (aus Äther). Zersetzt sich bei 186—188°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalilauge, Soda-Lösung und in Säuren mit orangeroter Farbe. — $NaC_{11}H_7O_2N_3 + H_2O(?)$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Löslich in heißem Alkohol. Verliert das Krystallwasser bei 100° nicht; zersetzt sich bei höherer Temperatur. — $C_{11}H_7O_2N_3 + HCl + 2H_2O$. Rote Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei. Schwer löslich in Salzsäure.



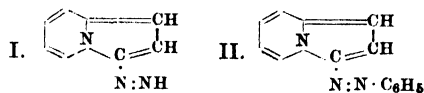
2. β -Pyridyldiimid $C_8H_5N_3$, Formel III.

Di- β -pyridyl - diimid, 3.3'-Azopyridin $C_8H_5N_4$, Formel IV. B. Beim Kochen von 3.3'-Azopyridin mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (*FRIEDL*, *M.* 34, 764). — Orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Äther, schwer in Wasser und Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge 3.3'-Hydrazopyridin.

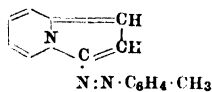


3. Verbindungen $C_n H_{2n-9} N_3 = NC_n H_{2n-10} \cdot N:NH$.1. [Indolizyl-(1)]-diimid $C_8 H_7 N_3$, Formel I.

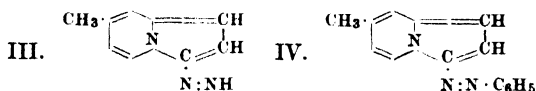
1-Benzolazo-pyrrocolin, 1-Benzolazo-indolizin $C_{14} H_{11} N_3$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Pyrrocolin in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (SCHOLTZ, FRAUDE, *B.* **46**, 1073, 1078). — Rote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 109°. Löslich in warmem Alkohol, Äther und Ligroin. Löslich in verd. Säuren mit roter Farbe.



1-p-Toluolazo-pyrrocolin, 1-p-Toluolazo-indolizin $C_{15} H_{13} N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem p-Toluidin und Pyrrocolin in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (SCH., F., *B.* **46**, 1078). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 98°.



1- α -Naphthalinazo-pyrrocolin, 1- α -Naphthalinazo-indolizin $C_{18} H_{13} N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem α -Naphthylamin und Pyrrocolin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (SCH., F., *B.* **46**, 1078). — Braunes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 120°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. Löslich in Eisessig und verd. Mineralsäuren mit rotvioletter Farbe.

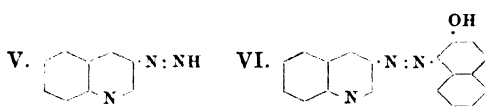
2. [5-Methyl-indolizyl-(1)]-diimid $C_9 H_7 N_3$, Formel III.

1-Benzolazo-5-methyl-pyrrocolin, 1-Benzolazo-5-methyl-indolizin $C_{15} H_{13} N_3$, Formel IV. *B.* Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 5-Methyl-pyrrocolin in verd. Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (SCHOLTZ, *Ar.* **251**, 673, 678). — Rote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 113—114°. Löslich in heißem Alkohol. Die Lösung in verd. Säuren ist rot.

4. Verbindungen $C_n H_{2n-11} N_3 = NC_n H_{2n-12} \cdot N:NH$.1. Verbindungen $C_9 H_7 N_3$.

1-[Chinolyl-(3)]-diimid $C_9 H_7 N_3$, Formel V.

Chinolin-〈3 azo 1〉-naphthol-〈2〉 $C_{19} H_{13} ON_3$, Formel VI. *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-chinolin und β -Naphthol in alkal. Lösung (MILLS, WATSON, *Soc.* **97**, 743, 753). — Rotes Krystallpulver (aus Eisessig). *F.*: 185—186°.

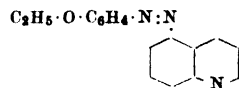


1-[Chinolyl-(5)]-diimid $C_9 H_7 N_3$, Formel VII.

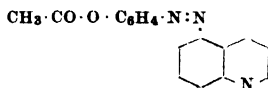
Chinolin-〈5 azo 4〉-phenol $C_{15} H_{11} ON_3$, Formel VIII. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-chinolin und Phenol in alkal. Lösung (Fox, *Soc.* **97**, 1346). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 274°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Absorptionsspektrum in Alkohol: *F.* — $C_{15} H_{11} ON_3 + HCl$. Schmilzt nicht unterhalb 281°. — $C_{15} H_{11} ON_3 + 2HCl$. Rotes Pulver.



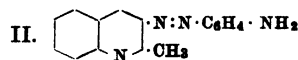
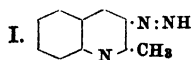
Chinolin-〈5 azo 4〉-phenol-äthyläther, Chinolin-〈5 azo 4〉-phenetol $C_{17} H_{15} ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Chinolin-〈5 azo 4〉-phenol mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung (Fox, *Soc.* **97**, 1347). — Hellbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 126°. Löslich in Alkohol mit gelber Farbe.



Chinolin-〈5 azo 4〉-phenol-acetat $C_{17} H_{13} O_2 N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Chinolin-〈5 azo 4〉-phenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Fox, *Soc.* **97**, 1346). — Hellbraune Tafeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 192—193°.



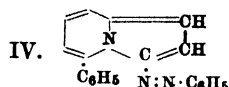
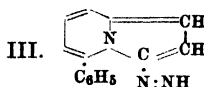
2. [2-Methyl-chinolyl-(3)]-diimid $C_{10}H_9N_3$, Formel I.



[2-Methyl-chinolin] - <3 azo 4> - anilin, Chinaldin - <3 azo 4> - anilin $C_{16}H_{14}N_4$, Formel II. B. Durch Umlagerung von 3-Benzoldiazoamino-2-methyl-chinolin in üblicher Weise (STARK, HOFFMANN, B. 46, 2702). — Rotgelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 98—99°.

5. Verbindungen $C_nH_{2n-17}N_3 = NC_nH_{2n-18} \cdot N:NH$.

[7-Phenyl-indolizyl-(1)]-diimid $C_{14}H_{11}N_3$, Formel III.

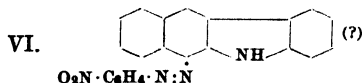
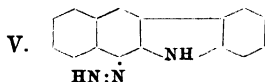


1-Benzolazo-7-phenyl-pyrrocolin, 1-Benzolazo-7-phenyl-indolizin $C_{20}H_{15}N_3$, Formel IV. B. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 7-Phenyl-pyrrocolin in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (SCHOLTZ, Ar. 251, 673, 681). — Braune Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 110°. Die Lösung in konz. Säuren ist braunrot.

6. Verbindungen $C_nH_{2n-21}N_3 = NC_nH_{2n-22} \cdot N:NH$.

[2.3-Benzo-carbazolyl-(1)]-diimid $C_{16}H_{11}N_3$, Formel V.

[3-Nitro-benzol] - <1 azo 1 (P)> - [2.3-benzo-carbazol] $C_{23}H_{14}O_2N_4$, Formel VI. B. Aus 2.3-Benzo-carbazol und 3-Nitro-benzoldiazoniumsalz in essigsaurer Lösung (KEHR-



MANN, OULEVAY, REGIS, B. 46, 3716, 3717). — Rote Nadeln. F: 224°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure und folgender Acetylierung das Acetylderivat des 1(?) -Amino-2.3-benzo-carbazols (S. 645).

[4-Nitro-benzol] - <1 azo 1 (P)> - [2.3-benzo-carbazol] $C_{23}H_{14}O_2N_4$, Formel VI. B. Aus 2.3-Benzo-carbazol und 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz in essigsaurer Lösung (K., Ov., R., B. 46, 3716, 3717). — Rotviolette Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: ca. 300°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln.

B. Azoderivate der Oxy-Verbindungen.

1. Azoderivate der Monoxy-Verbindungen.

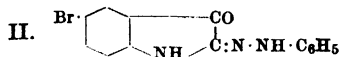
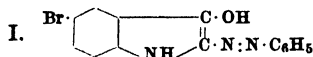
a) Azoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

2-Benzolazo-3-oxy-indol, 2-Benzolazo-indoxyl bzw. 2-Phenylhydrazono-3-oxo-indolin, Isatin- α -phenylhydrazon $C_{14}H_{11}ON_3$, Formel VII bzw. VIII (S. 583). B. Beim Schütteln von 1.1'-Bis- β -naphthylhydrazino-indigo mit VII. VIII. Luftabschluß und Behandeln der vom abgeschiedenen β -Naphthylamin befreiten Reaktionslösung mit Phenylhydrazin in der Kälte (ALBERT, HURTZIG, B. 52, 534, 542). Bei kurzem Erhitzen von [Indol-(2)]-[indol-(3)]-indigo-monoanil $C_8H_4<\frac{CO}{NH}>C:C<\frac{CO}{C(N:C_6H_5)}>NH$ mit Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (PUMMERER, B. 44, 348, 355). Aus [Thionaphthen-(3)]-[indol-(2)]-indigo $C_8H_4<\frac{CO}{NH}>C:C<\frac{CO}{C_6H_4}>S$ beim Schmelzen mit Phenylhydrazin (P., B. 44, 349). — Rotgelbe Tafeln (aus Eisessig oder Aceton). F: 236° (v. AUWERS, A. 381, 311), 240° (P.), 242° (bei raschem Erhitzen) (AL., H.). — Wandelt sich beim Erwärmen mit verd. Salzsäure und etwas Phenylhydrazin in Isatin- β -phenylhydrazon (S. 354) um (AL., H.).

1-Benzoyl-2-benzolazo-3-oxy-indol, 1-Benzoyl-2-benzolazo-indoxyl bezw. 1-Benzoyl-2-phenylhydrazono-3-oxo-indolin, N-Benzoyl-isatin- α -phenylhydrazon
 $C_{21}H_{15}O_3N_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} C(OH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CO \cdot C_6H_5) \end{array} C \cdot N : N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4 \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CO \cdot C_6H_5) \end{array} C : N \cdot NH \cdot C_6H_5$.

B. Beim Schütteln von Isatin- α -phenylhydrazon mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. AUWERS, *A.* 381, 307, 311). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 188—189°. Leicht löslich. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Anilin. Beim Erwärmen mit alkoh. Alkalilauge entsteht Isatin- α -phenylhydrazon.

2-Benzolazo-5-brom-3-oxy-indol, 2-Benzolazo-5-brom-indoxyl bezw. 5-Brom-3-oxo-2-phenylhydrazono-indolin, 5-Brom-isatin-phenylhydrazon-(2) $C_{14}H_9ON_3Br$, Formel I bezw. II. *B.* Aus dem salzsauren Salz der Verbindung $C_{14}H_9O_2N_4Br_2$ (Ergw. Bd. X, S. 94) und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (HELLER, *B.* 43, 2898). — Dunkel-



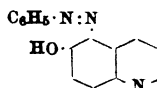
rote Krystalle (aus Amylalkohol). F: 242—243°. Löslich in Aceton, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Sehr schwer löslich in warmer verdünnter Natronlauge; die Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt.

b) Azoderivate der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.

Azoderivate der Monoxy-Verbindungen C_9H_7ON .

1. Azoderivat des 6-Oxy-chinolins C_9H_7ON .

5-Benzolazo-6-oxy-chinolin $C_{15}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel (S. 584). Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 160—161,5° (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 2147).

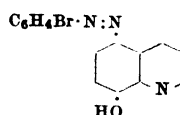


2. Azoderivate des 8-Oxy-chinolins C_9H_7ON .

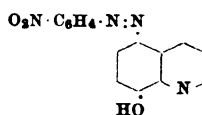
5-Benzolazo-8-oxy-chinolin $C_{15}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel (S. 584). Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (Fox, *Soc.* 97, 1339). Löslich in Benzol und Pyridin. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von konz. Salzsäure tiefviolett. Absorptionsspektrum in Alkohol und in konz. Salzsäure: F. — Verhalten gegen Alkylierungsmittel und gegen Essigsäureanhydrid: F. — $C_{15}H_{11}ON_3 + HCl$. Dunkelrote Nadeln. F: 223°. — $C_{15}H_{11}ON_3 + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Aufbewahren des Dihydrochlorids an feuchter Luft (F.). — Dihydrochlorid. Dunkelviolett. — $2C_{15}H_{11}ON_3 + 2HCl + ZnCl_2$. Dunkelrote Nadeln. — $2C_{15}H_{11}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Braune mikroskopische Krystalle.



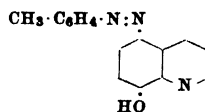
[4-Brom-benzol] - <1 azo 5> - [8-oxy-chinolin] $C_{15}H_{10}ON_3Br$, s. nebenstehende Formel (S. 584). Rotbraune Nadeln (aus Chloroform). F: 215° (Fox, *Soc.* 97, 1342). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Pyridin. — Monohydrochlorid. Rote Tafeln. F: 246°. — Dihydrochlorid. Geht an feuchter Luft in das Salz $C_{15}H_{10}ON_3Br + HCl + \frac{1}{2}H_2O$ über.



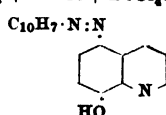
[4-Nitro-benzol] - <1 azo 5> - [8-oxy-chinolin] $C_{15}H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in eine alkal. Lösung von 8-Oxy-chinolin (Fox, *Soc.* 97, 1343). — Braune mikroskopische Nadeln (aus Pyridin oder Chloroform). F: 281°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von konz. Salzsäure tiefrot, auf Zusatz von Natriumhydroxyd violett. — $C_{15}H_{10}O_3N_4 + HCl$. Tiefrote Nadeln. Schmilzt nicht unterhalb 281°.



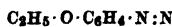
5-p-Toluolazo-8-oxy-chinolin $C_{15}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel (S. 584). Braune Nadeln (aus Chloroform). F: 174° (Fox, *Soc.* 97, 1341). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_{15}H_{13}ON_3 + HCl$. Rote Nadeln oder fast schwarze Tafeln (aus konz. Salzsäure). Wird leicht hydrolysiert. — $C_{15}H_{13}ON_3 + 2HCl$. Violett-schwarzes Pulver. — $2C_{15}H_{13}ON_3 + 2HCl + ZnCl_2$. Rote Nadeln. — $2C_{15}H_{13}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$.



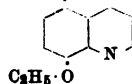
5- α -Naphthalinazo-8-oxy-chinolin $C_{19}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von α -Naphthalindiazoniumchlorid in eine alkal. Lösung von 8-Oxy-chinolin (Fox, *Soc.* 97, 1345). — Braune mikroskopische Nadeln (aus Benzol). F: 252—253°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefblau. — $C_{19}H_{13}ON_3 + HCl$. Rotbraune mikroskopische Nadeln.



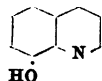
Phenetol-〈4 azo 5〉-[8-oxy-chinolin] $C_{17}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Phenetoldiazoniumchlorid und 8-Oxy-chinolin in alkal. Lösung (Fox, *Soc.* 97, 1344). — Braune, grünlänzende Nadeln (aus Chloroform). *F.*: 176—177°. Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 5-Amino-8-oxy-chinolin. — $C_{17}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Braune Nadeln. *F.*: 227°.



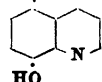
Phenol-〈4 azo 5〉-[8-äthoxy-chinolin] $C_{17}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-8-äthoxy-chinolin und Phenol in alkal. Lösung (Fox, *Soc.* 97, 1347). — Hellbraune mikroskopische Prismen (aus Alkohol). *F.*: 256°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Benzol und Äther. — Verhalten beim Acetylieren: *F.*



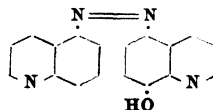
Anilin-〈4 azo 5〉-[8-oxy-chinolin] $C_{15}H_{11}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Acetanilid-〈4 azo 5〉-[8-oxy-chinolin] mit 20%iger Salzsäure (Fox, *Soc.* 97, 1343). — Dunkelbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 205° (Zers.). Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Absorptionsspektrum in Alkohol: *F.* — $C_{15}H_{11}ON_4 + 2HCl$. Braune Nadeln. Schmilzt nicht unterhalb 281°. — Trihydrochlorid. Dunkelrotes Pulver. — $2C_{15}H_{11}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelbraune mikroskopische Kristalle.



Acetanilid-〈4 azo 5〉-[8-oxy-chinolin] $C_{17}H_{15}O_2N_4$, $CH_3 \cdot CO \cdot HN \cdot C_6H_4 \cdot N : N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Acetamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) und 8-Oxy-chinolin in alkal. Lösung (Fox, *Soc.* 97, 1343). — Tiefgelbe Tafeln (aus Pyridin). *F.*: 266° (Zers.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Benzol und Äther. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Anilin-〈4 azo 5〉-[8-oxy-chinolin].



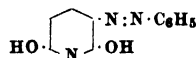
Chinolin-〈5 azo 5〉-[8-oxy-chinolin], 8-Oxy-[5,5'-azoquinolin] $C_{18}H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 5-Amino-chinolin und 8-Oxy-chinolin in alkal. Lösung (Fox, *Soc.* 97, 1345). — Braunes Pulver (aus Chloroform). *F.*: 268° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther. Die Lösung in Alkohol ist rotgelb und wird auf Zusatz von wenig verd. Salzsäure gelb. Absorptionsspektrum in Alkohol: *F.* — $C_{18}H_{12}ON_4 + 2HCl$. Fuchsinrote Nadeln. Schmilzt nicht unterhalb 281°. — Trihydrochlorid. Purpurschwarzes Pulver.



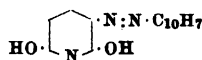
2. Azoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

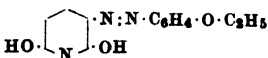
3-Benzolazo-2,6-dioxy-pyridin $C_{11}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eintragen von Benzoldiazoniumsalz in eine wäßr. Lösung von 2,6-Dioxy-pyridin bei Gegenwart von Kaliumacetat (GATTERMANN, SKITA, *B.* 49, 500). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löslich in Natronlauge mit rotvioletter Farbe.



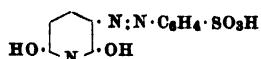
3- α -Naphthalinazo-2,6-dioxy-pyridin $C_{15}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus α -Naphthalindiazoniumsalz und 2,6-Dioxy-pyridin in Gegenwart von Kaliumacetat (G., Sk., *B.* 49, 500, 501). — Rote Nadeln (aus Benzol). Die Lösung in Natronlauge ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure violett.



Phenetol-〈4 azo 3〉-[2,6-dioxy-pyridin] $C_{15}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus p-Phenetoldiazoniumsalz und 2,6-Dioxy-pyridin in Gegenwart von Kaliumacetat (G., Sk., *B.* 49, 500). — Rotbraune Nadeln (aus Essigsäure). Löslich in Alkalilauge mit rotbrauner Farbe.

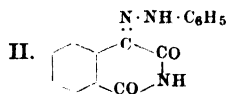
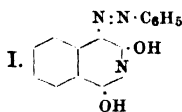


[Benzol-sulfonsäure-(1)]-〈4 azo 3〉-[2,6-dioxy-pyridin] $C_{11}H_9O_6N_3$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus diazotierter Sulfanilsäure und 2,6-Dioxy-pyridin in Gegenwart von Kaliumacetat (G., Sk., *B.* 49, 500). — Orangefarbene Nadeln mit 1 H_2O (aus konz. Salzsäure) von blauer Fluoreszenz. Wird bei 160° wasserfrei und färbt sich dabei zuerst hellrot, dann dunkelbraun. Löslich in Alkalilauge mit rotgelber Farbe.



b) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_n H_{2n-11} O_2 N$.

4-Benzolazo-1.3-dioxy-isochinolin bezw.

4-Phenylhydrazono-1.3-dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (α -Benzolazo-homophthal-säure-imid) $C_{15}H_{11}O_2N_3$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen (S. 585). B. Zur Bildung aus Benzoldiazoniumsalz und Homophthalimid in alkal. Lösung vgl. a. DIECKMANN, B. 47, 1433.

C. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.

a) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-5} ON$.1. Azoderivate des 2-Oxo-pyrrolenins C_4H_3ON .

5-Benzolazo-2-phenylhydrazono-pyrrolenin bezw. 2.5-Bis-benzolazo-pyrrol $C_{16}H_{13}N_5 =$ $C_6H_5 \cdot N : N : \overset{HC=CH}{\underset{|}{C}} : N : \overset{HC=CH}{\underset{|}{C}} : N : NH \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot N : N : \overset{HC=CH}{\underset{|}{C}} : NH : \overset{HC=CH}{\underset{|}{C}} : N : N : C_6H_5$ (S. 586). Extinktion in Chloroform-Lösung: LEYKO, MARCHLEWSKI, *Anz. Krakau Akad.* 1911 [math.-naturwiss. Kl., Reihe A], 348; C. 1911 II, 1932.

[1-Isopropyl-benzol]-<4 azo 5>-[2-[4-isopropyl-phenylhydrazono]-pyrrolenin] bezw. 2.5-Bis-[4-isopropyl-benzolazo]-pyrrol $C_{22}H_{25}N_5 =$ $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N : N : \overset{HC=CH}{\underset{|}{C}} : N : \overset{HC=CH}{\underset{|}{C}} : N : NH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N : N : \overset{HC=CH}{\underset{|}{C}} : NH : \overset{HC=CH}{\underset{|}{C}} : N : N : C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ Extinktion in Chloroform-Lösung: L., M., *Anz. Krakau Akad.* 1911 [math.-naturwiss. Kl., Reihe A], 348; C. 1911 II, 1932.

2. Azoderivat des 2(oder 5)-Oxo-3-methyl-4-äthyl-pyrrolenins C_7H_9ON .

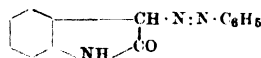
5(oder 2)-p-Toluolazo-2(oder 5)-p-tolyhydrazono-3-methyl-4-äthyl-pyrrolenin bezw. 2.5-Bis-p-toluolazo-3-methyl-4-äthyl-pyrrol $C_{21}H_{23}N_5 =$ $C_6H_5 \cdot \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} = \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} : CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} = \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} : CH_3$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} : N : \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} : N : NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH : N : \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} : N : \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} : N : N : C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N : \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} : NH : \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} : N : N : C_6H_4 \cdot CH_3$. Diese Konstitution besitzt nach GRABOWSKI, MARCHLEWSKI, B. 47, 2161, die auf S. 44 beschriebene Verbindung $C_{21}H_{23}N_5$.

3. Azoderivat des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols $C_8H_{11}ON$.

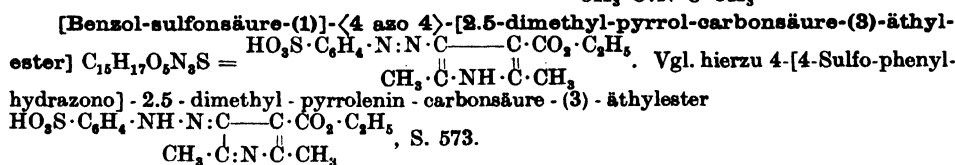
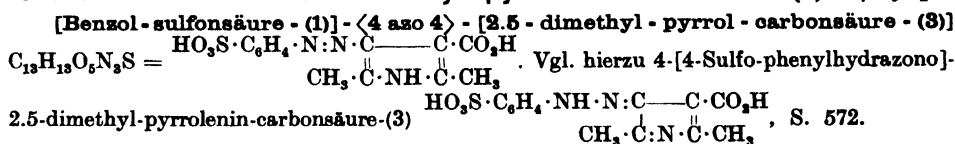
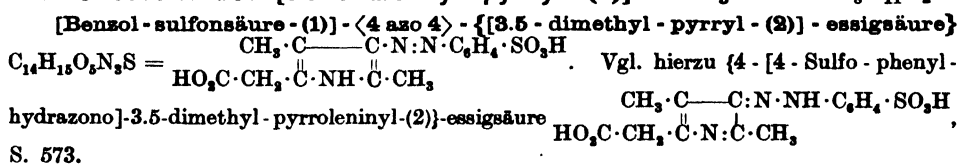
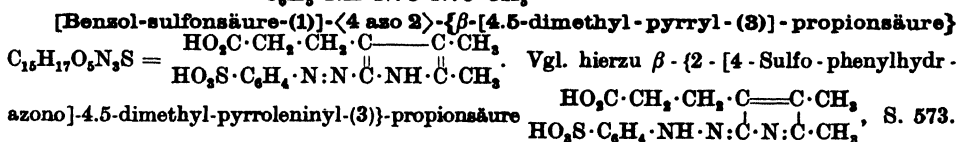
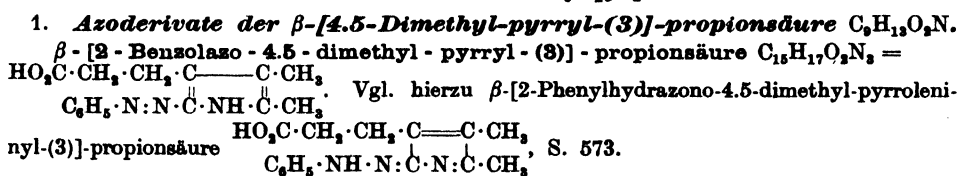
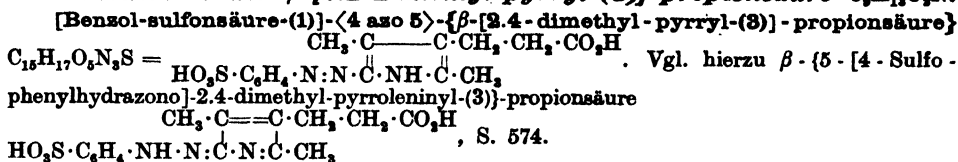
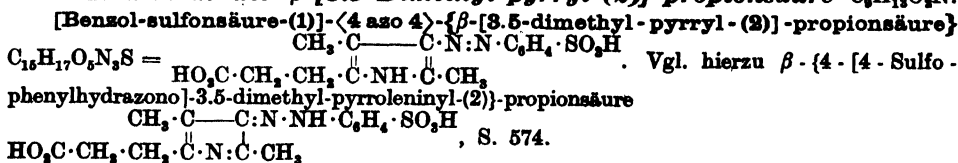
[Benzol-sulfonsäure-(1)]-<4 azo 5>-[2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrol] $C_{14}H_{15}O_4N_3S =$ $CH_3 \cdot \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} = \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} : CO \cdot CH_3$. Vgl. hierzu 5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2.4-dimethyl-3-acetyl-pyrrolenin $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N : N : \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} : NH : \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} : CH_3$ $CH_3 \cdot \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} = \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} : CO \cdot CH_3$, S. 346.

b) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-9} ON$.

3-Benzolazo-2-oxo-indolin, 3-Benzolazo-oxindol $C_{14}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Isatin- β -phenylhydrazon, S. 354.



D. Azoderivate der Carbonsäuren.

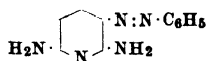
Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-5} O_2 N$.1. Azoderivate der 2.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) $C_7 H_9 O_2 N$.2. Azoderivat der [3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-essigsäure $C_8 H_{11} O_2 N$.3. Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_9 H_{13} O_2 N$.2. Azoderivat der β-[2.4-Dimethyl-pyrryl-(3)]-propionsäure $C_9 H_{13} O_2 N$.3. Azoderivat der β-[3.5-Dimethyl-pyrryl-(2)]-propionsäure $C_9 H_{13} O_2 N$.

E. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren.

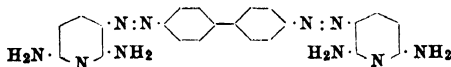
5-Benzolazo-4-oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{14}H_{15}O_3N_3 =$
 $HO \cdot C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchlorid in eine
 $C_6H_5 \cdot N : N \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$
 gekühlte Lösung von 4-Oxy-2-methyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester in verd. Natronlauge
 (BENARY, SILBERMANN, *B.* **46**, 1365, 1370). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt
 sich bei 225—226°. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung.

F. Azoderivate der Amine.

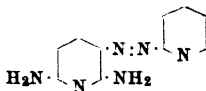
3-Benzolazo-2.6-diamino-pyridin $C_{11}H_{11}N_5$, s. nebenstehende
 Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid
 und salzsaurem 2.6-Diamino-pyridin in Gegenwart von Natriumacetat
 (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, *Ж.* **50**, 532; *C.* **1923** III, 1022). — Orangegelbe Nadeln. F: 137°.
 Löslich in Wasser mit orangegelber, in Säuren mit roter Farbe.



Diphenyl-4.4'-bis-{<azo 3>-[2.6-diamino-pyridin]} $C_{22}H_{20}N_{10}$, s. nebenstehende
 Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus
 diazotiertem Benzidin und 2.6-Diamino-pyridin in Gegenwart von Natriumacetat (TSCH.,
S., *Ж.* **50**, 533; *C.* **1923** III, 1022). — Bronzefarbene Blättchen (aus Anilin). Schwer löslich
 in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist
 blau.



Pyridin-<2 azo 3>-[2.6-diamino-pyridin] $C_{10}H_{10}N_6$, s. neben-
 stehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von
 Natrium- α -pyridinisodiazotat auf 2.6-Diamino-pyridin in absol. Alkohol
 unter Einleiten von Kohlendioxyd (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, *Ж.*
47, 1585; *C.* **1916** II, 229; TSCH., *Ж.* **50**, 518; *C.* **1923** III, 1022). — Braunrote alkohol-
 haltige Prismen (aus Alkohol). Verliert den Alkohol an der Luft oder beim Erwärmen (TSCH.).
 F: 167° (TSCH.). Löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (TSCH.).
 Unlöslich in Alkalilauge; löslich in verd. Säuren mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit
 grüngelber Farbe (TSCH.). — Färbt Seide rötlichgelb, Wolle orangerot (TSCH., RJ.).



X. Diazo-Verbindungen.

Pyridin-isodiazohydroxyd-(2), α -Pyridinisodiazohydroxyd C5H5ON2, s. nebenstehende Formel. **B.** Das Natriumsalz entsteht aus 2-Amino-pyridin beim Kochen mit Natriumamid und Amylnitrit in Äther oder, in geringerer Ausbeute, beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung und Amylnitrit (TSCHITSCHIBABIN, RJASANZEW, *Ж.* 47, 1582; *C.* 1916 II, 228). — Natrium- α -pyridin-isodiazotat NaC5H4ON2. Hellgelbes Pulver (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Verpufft beim Erhitzen. Liefert bei der Einw. von Säuren 2-Oxy-pyridin (Tsch., R.). Liefert bei der Einw. von Phenol 2-Phenoxy-pyridin, 2(?)-[α -Pyridyl]-phenol und 4(?)-[α -Pyridyl]-phenol (Tsch., *Ж.* 50, 503; *C.* 1923 III, 1021). Liefert in alkoh. Lösung mit α -Naphthol, β -Naphthol und 2,6-Diamino-pyridin rote Farbstoffe (Tsch., R.).

5-Brom-pyridin-isodiazohydroxyd-(2) C5H4ON2Br, s. nebenstehende Formel. **B.** Das Natriumsalz entsteht aus 5-Brom-2-amino-pyridin durch Kochen mit Natriumamid und Amylnitrit in Äther (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, *Ж.* 50, 488; *C.* 1923 III, 1021). — Natriumsalz. Gelbliches Pulver. Zersetzt sich beim Aufbewahren, verpufft beim Erwärmen. Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure 6-Chlor-3-brom-pyridin, mit konz. Bromwasserstoffsäure 2,5-Dibrom-pyridin. Gibt mit β -Naphthol in alkoh. Lösung einen orangefarbenen Farbstoff.

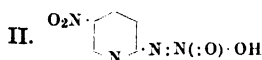
XI. Azoxy-Verbindungen.

3,3'-Azoxy-pyridin C10H8ON4, s. nebenstehende Formel. **B.** Beim Kochen von 2 Mol 3-Nitro-pyridin mit 1 Mol arseniger Säure in 9 Mol Natronlauge (FRIEDL, *M.* 34, 763). — Nadeln (aus Wasser). F: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser, Ligroin und Äther. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Natronlauge 3,3'-Azopyridin.

XII. Nitramine.

1. 2-Nitramino-pyridin, [Pyridyl-(2)]- I. C5H5ON2, Formel I bzw. II. **B.** Durch Nitrieren von 2-Amino-pyridin mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (TSCHITSCHIBABIN, RASORENOW, *Ж.* 47, 1290; *C.* 1916 II, 15). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 184° (Tsch., R.). Löslich in Alkohol, Essigester und heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin; schwer löslich in starken Mineralsäuren, leicht löslich in verd. Alkalien (Tsch., R.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 3-Nitro-2-amino-pyridin, 5-Nitro-2-amino-pyridin und sehr geringe Mengen 2-Oxy-pyridin (Tsch., R.; Tsch., BYLINKIN, *Ж.* 50, 473; *C.* 1923 III, 1020; Tsch., KIRSSANOW, *Ж.* 60 [1928], 345; *B.* 60 [1927], 2437). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkal. Lösung 2-Hydrazino-pyridin (Tsch., R.). — Kaliumsalz. Tafeln (aus Alkohol) (Tsch., R.).

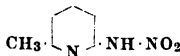
5-Brom-2-nitramino-pyridin, [5-Brom-pyridyl-(2)]- nitramin C5H4ON2Br, Formel III bzw. IV. **B.** Bei Behandlung von 5-Brom-2-amino-pyridin mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (TSCHITSCHIBABIN, TJASHELOWA, *Ж.* 50, 490; *C.* 1923 III, 1021). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 181° (Zers.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 5-Brom-3-nitro-2-amino-pyridin.

**5 - Nitro - 2 - nitramino - pyridin,
[5 - Nitro - pyridyl - (2)] - nitramin** $C_5H_4O_4N_4$, Formel I bzw. II. *B.* Bei

Behandlung von 5-Nitro-2-amino-pyridin mit Salpeterschwefelsäure (TSCHITSCHIBABIN, RASORENOW, *Ж.* **47**, 1292; *C.* **1916** II, 15). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in verd. Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. — Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zuerst auf 65°, dann auf 150° in 3,5-Dinitro-2-amino-pyridin und 5-Nitro-2-amino-pyridin über. — Natriumsalz. Nadeln (aus Alkohol), Plättchen (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen.

**2. 6 - Nitramino - 2 - methyl - pyridin, III.
[6 - Methyl - pyridyl - (2)] - nitramin**

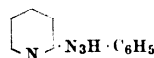
$C_6H_7O_2N_3$, Formel III bzw. IV. *B.* Aus 6-Amino-2-methyl-pyridin beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (SEIDE, *Ж.* **50**, 541; *C.* **1923** III, 1022). — Farblose Krystalle (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 94°. Unlöslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in verd. Säuren, leicht löslich in verd. Alkalien. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60° 3-Nitro-6-amino-2-methyl-pyridin und 5-Nitro-6-amino-2-methyl-pyridin.



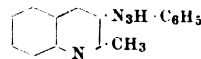
XIII. Triazene.

1 - Phenyl - 3 - [α - pyridyl] - triazen, 2 - Benzoldiazoamino - pyridin

$C_{11}H_{10}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-pyridin beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid und Natriumdicarbonat (TSCHITSCHIBABIN, SEIDE, *Ж.* **46**, 1225; *C.* **1915** I, 1065). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 176°.

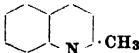
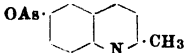
**1 - Phenyl - 3 - [2 - methyl - chinolyl - (3)] - triazen, 3 - Benzoldiazo - amino - 2 - methyl - chinolin, 3 - Benzoldiazoamino - chinaldin**

$C_{19}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-2-methyl-chinolin und Anilin in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (STARK, HOFFMANN, *B.* **46**, 2702). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 158°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, schwer in Wasser. — Gibt bei der Umlagerung [2-Methyl-chinolin]-<3azo4>-anilin.



XIV. C-Arsen-Verbindungen.

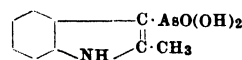
1. Verbindungen, die die Gruppe AsO_2H_2 enthalten.

2-Methyl-chinolin-arsinig-säure-(6) $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NAs}$, Formel I.  I.  II.

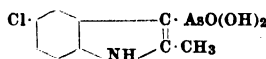
[2-Methyl-chinoly-(6)]-arsinigsäureanhydrid, [2-Methyl-chinoly-(6)]-arsen-oxyd $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ONAs}$, Formel II. B. Aus 2-Methylchinolin-arsensäure-(6) durch Kochen mit Natrium und Alkohol (FRÄNKEL, Löwy, B. 46, 2550). — Flocken. Beginnt sich bei 120° zu zersetzen. Bildet ein Pikrat.

2. Verbindungen, die die Gruppe AsO_3H_2 enthalten.1. Monoarsonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_3\text{NAs}$.

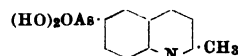
2-Methyl-indol-arsonsäure-(3), [2-Methyl-indoly-(3)]-arsonsäure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NAs}$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Methyl-indol beim Erwärmen mit Arsensäure in Wasser (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 240793; C. 1912 I, 60; *Frdl.* 10, 1252). — Nadelchen. F: $180-182^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in den anderen organischen Lösungsmitteln. — $\text{NaC}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{NAs} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. F: $225-235^\circ$ (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.



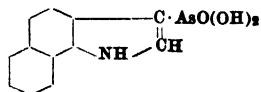
5-Chlor-2-methyl-indol-arsonsäure-(3), [5-Chlor-2-methyl-indoly-(3)]-arsonsäure $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{NClAs}$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Chlor-2-methyl-indol in Toluol durch Kochen mit Arsensäure in Alkohol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 240793; C. 1912 I, 60; *Frdl.* 10, 1252). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: $185-186^\circ$ (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

2. Monoarsonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_3\text{NAs}$.

2-Methyl-chinolin-arsonsäure-(6), Chinaldin-arsonsäure-(6), [2-Methyl-chinoly-(6)]-arsonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NAs}$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Arsanilsäure beim Behandeln mit Acetaldehyd und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) und Zersetzen des auskrystallisierten Hydrobromids mit Wasser (FRÄNKEL, Löwy, B. 46, 2549). — Gelb. Beginnt sich bei 140° zu zersetzen, ist bei 170° vollständig verkohlt. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. Unlöslich in Laugen und Mineralsäuren. — Liefert beim Kochen mit Natrium und Alkohol [2-Methyl-chinoly-(6)]-arsenoxyd.

3. Monoarsonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-14}\text{O}_3\text{NAs}$.

6.7-Benzo-indol-arsonsäure-(3), [6.7-Benzo-indoly-(3)]-arsonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NAs}$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 6.7-Benzo-indol in Toluol durch Kochen mit Arsensäure in Alkohol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 240793; C. 1912 I, 60; *Frdl.* 10, 1253). — Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.



XV. C-Magnesium-Verbindungen.

Pyrrolmagnesiumhydroxyd C_4H_5ONMg , s. S. 38.

Tetrahydrochinolylmagnesiumhydroxyd $C_9H_{11}ONMg$, s. S. 95.

Indolmagnesiumhydroxyd C_8H_7ONMg , s. S. 123.

[2-Methyl-indolyl-(1 oder 3)]-magnesiumhydroxyd C_9H_9ONMg , s. S. 126.

[3-Methyl-indolyl-(1 oder 2)]-magnesiumhydroxyd C_9H_9ONMg , s. S. 127.

XVI. C-Quecksilber-Verbindungen.

Hydroxymercuri-Verbindungen.

A. Mono-hydroxymercuri-derivate der Stammkerne.

1. 3-Hydroxymercuri-indol $C_8H_7ONHg = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(Hg \cdot OH) \\ \diagdown NH \end{array} \diagup CH$.

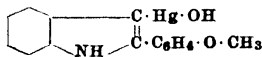
1-Methyl-3-hydroxymercuri-indol $C_9H_9ONHg = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(Hg \cdot OH) \\ \diagdown N(CH_3) \end{array} \diagup CH$. — Acetat $CH_3 \cdot NC_8H_7 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus N-Methyl-indol und Quecksilberacetat in Methanol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236893; C. 1911 II, 404; *Frdl.* 10, 1287). Nadelchen (aus Alkohol, Benzol oder Aceton).

2. 3-Hydroxymercuri-2-methyl-indol $C_9H_9ONHg = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(Hg \cdot OH) \\ \diagdown NH \end{array} \diagup C \cdot CH_3$.

B. Eine additionelle Verbindung aus 2 Mol 3-Hydroxymercuri-2-methyl-indol und 1 Mol Quecksilberacetat entsteht aus 2-Methyl-indol und Quecksilberacetat in Methanol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236893; C. 1911 II, 405; *Frdl.* 10, 1288). — Verbindung mit Quecksilberacetat $2C_9H_9ONHg + Hg(C_2H_3O_2)_2$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

B. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-Verbindungen.

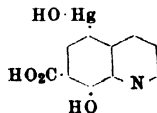
3-Hydroxymercuri-2-[4-methoxy-phenyl]-indol $C_{18}H_{13}O_2NHg$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-[4-Methoxy-phenyl]-indol durch Erwärmen mit Quecksilberacetat in alkoh. Lösung (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236893; C. 1911 II, 404; *Frdl.* 10, 1288). — Brauner Niederschlag. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Spaltet beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren 2-[4-Methoxy-phenyl]-indol ab.



C. Hydroxymercuri-derivate der Carbonsäuren.

1-Methyl-3-hydroxymercuri-indol-carbonsäure-(2) $C_{10}H_9O_3NHg =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(Hg·OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{array} \text{C·CO}_2\text{H}$. *B.* Aus 1-Methyl-indol-carbonsäure-(2) und Quecksilberacetat in Alkohol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 236893; *C.* 1911 II, 404; *Frdl.* 10, 1288). — Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien. — Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren wird 1-Methyl-indol-carbonsäure-(2) regeneriert.

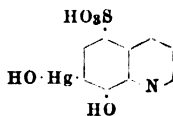
5-Hydroxymercuri-8-oxy-chinolin-carbonsäure-(7) $C_{10}H_7O_4NHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7) durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 289246; *C.* 1916 I, 194; *Frdl.* 12, 857). — Dunkelgelber Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.



D. Hydroxymercuri-derivate der Sulfonsäuren.

x-Hydroxymercuri-chinolin-sulfonsäure-(8) $C_9H_6O_4NSHg = NC_6H_4(SO_3H)·Hg·OH$. *B.* Aus dem Quecksilbersalz der Chinolin-sulfonsäure-(8) durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd in Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 289246; *C.* 1916 I, 194; *Frdl.* 12, 858). — Gelbliche Krystalle. Etwas löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther.

7-Hydroxymercuri-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) $C_9H_6O_5NSHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) durch Erwärmen mit Quecksilberoxyd in Wasser (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 289246; *C.* 1916 I, 194; *Frdl.* 12, 857). — Hellgelb. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.



Register.

Vorbemerkungen s. Hptw. Bd. I, S. 939, 941.

A.

- Aceanthren-grün 425.
 — indolindigo 431.
 Acenaphthen-dibromindol-
 indigo 428.
 — indolindigo 428.
 Acenaphthenopyridin 176.
 Acet- s. a. Aceto-, Acetyl-.
 Acetaldehyd- s. a. Äthyliden-.
 Acetaldehyd-chinolyhydr-
 azon 690.
 — pyridylhydrazon 688.
 Acetamino-äthoxypyridin 652.
 — benzoessäurepiperidino-
 äthylester 10.
 — carbazol 167, 643.
 — carboxymethoxychinolin
 653, 654.
 — chinolin 638, 640.
 — chinolincarbonsäure 679.
 — chinolinhydroxymethylat
 639.
 — chinolyoxyessigsäure 653,
 654.
 — cyantetrahydrochinolin
 635.
 — dimethylisobutylpiperidin
 628.
 — dioxychinolin 657.
 — indol 636.
 — kairolin 634.
 Acetaminomethyl-carbostyryl
 661.
 — chinolin 641.
 — chinolon 661.
 — pyridin 633.
 — tetrahydrochinolin 634.
 Acetamino-naphthalimid 418.
 — oxychinolin 653, 654.
 — phenacylphthalimid 386.
 — phenylcinchoninsäure 681,
 682.
 — phthalimidoacetophenon
 386.
 — pyridin 630.
 — tetramethylpiperidin 628.
 Acetanilidazoxychinolin 698.
 Acetessigsäure-äthylester-
 chinolyldhydrazon 690.
 — pyridylamid 630, 632.
 Aceto- s. a. Acet-, Acetyl-.
 Aceton- s. a. Isopropyliden-.
 Aceton-chinolyldhydrazon 690.
 — pyridylhydrazon 688.
 Acetonyl-carbäthoxypiperidin
 267.
 — cyanpiperidin 267.
 — phthalimid 371.
 — piperidin 266.
 Acetophenon-carbonsäure-
 toluidid 456.
 — carbonsäurexyldid 457.
 — chinolyldhydrazon 690.
 — diphenylenhydrazon 166.
 — pyridylhydrazon 689.
 Acetoxy-äthylpyridon 454.
 — benzolsulfonsäurepiperidid
 24.
 — benzolsulfonylpiperidin 24.
 — benzoyloxythionindolin
 456.
 — carbostyrylcarbonsäure
 576.
 — chinolincarbonsäure 576.
 — dimethylacetylloxindol 457.
 — dimethylcarbomethoxy-
 benzoylpyrrolon 454.
 — indol 213.
 Acetoxymethyl-benzyl-
 piperidin 12.
 — diphenylpiperidin 228.
 — indol 213.
 — phenylacridiniumhydr-
 oxyd 236.
 — phenylpyridon 454.
 Acetoxy-oxindol 291.
 — phenylacridin 235.
 — phenyldihydrobenzo-
 acridin 237.
 — propylphthalimid 369.
 — triphenylacetylpyrrol 466.
 — triphenylpyrrol 231, 232.
 Acetylacetoxydimethyl- s.
 Acetoxydimethylacetyl-.
 Acetyläthyl- s. Äthylacetyl-.
 Acetylamino- s. a. Acetamino-,
 Aminoacetyl-.
 Acetyl-aminoindol 290.
 — benzoylmethylenindoxyl
 442.
 Acetylbisacetoxyphenyl- s.
 Bisacetoxyphenylacetyl-.
 Acetylbisdimethylamino-
 phenyl- s. Bisdimethyl-
 aminophenylacetyl-.
 Acetyl-carbazol 165.
 — chinolin 306, 307.
 — chinolinhydroxymethylat
 307.
 — chinolyldhydrazin 690.
 — chlorcamphersäureimid
 345.
 — chlorphenylpropionylindo-
 lizin 423.
 — chlorphenylpropionyl-
 pyrrocolin 423.
 — cinnamoylindolizin 425.
 — cinnamoylpyrrocolin 425.
 — cyanindol 507.
 — cyannortropin 199.
 Acetyldimethyl- s. a. Di-
 methylacetyl-.
 Acetyldimethylanilinisatin
 663.
 Acetyldimethyldiäthyl- s. Di-
 methyläthylacetyl-.
 Acetyldioxodimethyl- s. Di-
 oxodimethylacetyl-.
 Acetyldiphenyl- s. Diphenyl-
 acetyl-.
 Acetyl-diphenylenhydrazin
 167.
 — indol 300.
 — indolizin 299.
 — indoxyl 213.
 — indoxylaldehyd 460.
 — isatin 356.
 — isatinoximacetat 356.
 — isatinphenylhydrazon 356.
 — isochinolin 307.
 — isoidolin 93.
 — merochinennitril 492.
 Acetylmethoxydimethyl- s.
 Methoxydimethylacetyl-.
 Acetylmethyl- s. a. Methyl-
 acetyl-.
 Acetylmethylcinnamoyl-
 indolizin 426.
 — pyrrocolin 426.
 Acetylmethylphenyl- s.
 Methylphenylacetyl-.

- Acetylmethylpyrindol 302.
 Acetylnitrocinnamoyl-indo-
 lizin 426.
 — pyrrocolin 426.
 Acetylnitrodiphenyl- s. Nitro-
 diphenylacetyl-.
 Acetyloxy- s. Acetoxy-, Oxy-
 acetyl-.
 Acetyloxymethylphenyl- s.
 Oxymethylphenylacetyl-.
 Acetylpelletierin 269.
 Acetylphenyl- s. a. Phenyl-
 acetyl-.
 Acetyl-phenylisoindolin 93.
 — piperidin 15.
 — pyridiniumhydroxyd 77.
 — pyridylhydrazin 689.
 — pyrrocolin 299.
 — pyrrol 280.
 — salicyloxychinolin 222.
 — skatol 302.
 Acetyltetrachlor- s. Tetra-
 chloracetyl-.
 Acetyltetrachloroxy- s. Tetra-
 chloroxyacetyl-.
 Acetyltriindol 123.
 Acetyltrimethyl- s. Trimethyl-
 acetyl-.
 Acetyl-trimethyldioxindol-
 carbonsäureäthylester
 612.
 — tropein 197.
 — vinylacetamin 271.
 — vinylpyrrol 289.
 Acridan 169.
 Acridin 171.
 Acridin-aldehyd 317; Derivate
 317, 318.
 — carbonsäurenitrilhydroxy-
 methylat 516.
 — gelb, Base 650.
 Acridol 312 Anm.
 Acridoxyd 228.
 Acridon 312.
 Acridylmalachitgrün 665.
 Äthan-tetracarbonsäuretri-
 hydrazid 595.
 — triessigsäureanilidanil 586.
 Äthoxalylisatin 356.
 Äthoxy-acetaminopyridin 652.
 — acetoxypyridoncarbon-
 säureäthylester 607.
 — acetylchinolin 461.
 — äthylaminooxypropyl-
 chinolin 658.
 — äthylaminopropionyl-
 chinolin 674.
 — aminomethylchinolin 654.
 — aminopyridin 652.
 — bromacetylchinolin 462.
 — brompropionylchinolin
 462.
 — chinolin 219, 222.
 — chinolincarbonsäurechlorid
 555.
- Äthoxychinolincarbonsäure-
 nitril 555.
 — nitrilhydroxymethylat
 556.
 Äthoxy-chloracetylchinolin
 461.
 — chlordinitrophenyl-
 dihydroisochinolin 216.
 — cinchoninsäurechlorid 555.
 — cyanchinolin 555.
 — cyanchinolinhydroxy-
 methylat 556.
 — diäthylaminooxyäthyl-
 chinolin 674.
 — diäthylaminooxyäthyl-
 chinolin 657.
 — dimethylaminoacetyl-
 chinolin 674.
 — dinitronaphthylidihydro-
 isochinolin 217.
 — dinitrophenyldihydroiso-
 chinolin 216.
 — diphenylaminoformyl-
 dihydrochinolin 215.
 — diphenylcyanpyridin 561.
 — diphenylpyridincarbon-
 säurenitril 561.
 — essigsäurepiperidid 18.
 — methylaminooxyäthyl-
 chinolin 673.
 — methylphenyldihydro-
 acridin 234.
 — methylpyridiniumhydr-
 oxyd 76.
 — oxyäthylaminopropyl-
 chinolin 658.
 — oxydiäthylaminoäthyl-
 chinolin 657.
 — oxypiperidinoäthylchinolin
 657.
 — phenylchinolin 230.
 — phenylcitraconimid 338.
 — phenylcitraconisoimid 338.
 Äthoxyphenyldioxophenyl- s.
 Dioxophenyläthoxy-
 phenyl-.
 Äthoxyphenyl-itaconimid 338.
 — nitrosaminobernstein-
 säureäthoxyanil 667.
 — pyridiniumhydroxyd 76.
 — pyrocinchonimid 339.
 — tartrimid 477.
 Äthoxy-phthalimidobenzal-
 malonsäurediäthylester
 379.
 — piperidinoacetylchinolin
 674.
 — piperidinooxyäthylchinolin
 657.
 — propionylchinolin 462.
 — pyridin 202.
 — pyridoncarbonsäure 562.
 — tetramethylpyridin 205.
 Äthylacetoxy- s. Acetoxy-
 äthyl-.
- Äthylacetylbenzodioxindol-
 carbonsäure-äthylester
 614.
 — methylester 614.
 Äthylacetyl brom- s. Brom-
 äthylacetyl-.
 Äthylacetyl-carbostyryl 462.
 — chinolon 462.
 — dioxindolcarbonsäure-
 äthylester 609.
 — piperidin 264.
 — pyromekonaminsäure 454.
 — pyrrolidin 263.
 Äthyläthoxychinolyketon
 462.
 Äthyläthylmethyl- s. Methyl-
 äthyläthyl-.
 Äthyläthylpropyl- s. Äthyl-
 propyläthyl-.
 Äthylamino- s. a. Amino-
 äthyl-.
 Äthylaminoäthyläthoxychino-
 lyl-carbinol 658.
 — keton 674.
 Äthyl-aminobutylpiperidin 20.
 — aminopiperidinobutan 20.
 — anilinetetrabromphthal-
 säureimid 395.
 Äthylbenzo-chinolincarbon-
 säure 516.
 — cinchoninsäure 516.
 — dioxindol 463.
 — dioxindolcarbonsäure-
 äthylester 614.
 — dioxindolcarbonsäure-
 methylester 614.
 — isatin 415.
 — isatinphenylhydrazon 415.
 Äthylbenzoyl-carbostyryl 466.
 — chinolon 466.
 Äthylbenzoyloxy- s. Benzoyl-
 oxyäthyl-.
 Äthylbenzyl-cyclopropan-
 tetracarbonsäureimid,
 Dinitril 604.
 — dicyanocyclopropandicar-
 bonsäureimid 604.
 — dicyanoglutarsäureimid 603.
 Äthylbenzyldiphenyl- s. Äthyl-
 diphenylbenzyl-.
 Äthylbenzylpiperidin 8.
 Äthylbenzylpropyl- s. Äthyl-
 propylbenzyl-.
 Äthylbiscarboxybenzoylcarb-
 azol 605.
 Äthylbrom- s. Bromäthyl-.
 Äthyl-carbazol 164.
 — carbazolsulfonsäure 618.
 — carbostyryl 224, 297.
 — carboxybenzoylcarbazol
 583.
 — chinolin 153.
 — chinoliniumhydroxyd 139
 — chinolon 297.
 — chinolylcarbinol 226.

- Äthyl-chinolyllketon 308.
 — chlorphenacylidendihydro-
 chinolin 322.
 — corydaldin 471.
 — cyanaminobutylpiperidin
 20.
 Äthylchlorbisacetamino- s.
 Dichlorbisacetamino-
 äthyl-.
 Äthyl-dihydrochinaldin 129;
 dimeres 129.
 Äthyl-dimethyl- s. Dimethyl-
 äthyl-.
 Äthyl-dioxindol 455.
 — dioxindolcarbonsäure-
 äthylester 609.
 Äthyl-dioxodimethyl- s. Dioxo-
 dimethyläthyl-.
 Äthyl-dioxy- s. Dioxyäthyl-.
 Äthyl-dioxyoxo- s. Dioxyoxo-
 äthyl-.
 Äthyl-diphenyl-benzylpiperi-
 diniumhydroxyd 171.
 — indol 183.
 — piperidin 171.
 — pyrrolon 303.
 Äthyl-diphtalylcarbazol 450.
 Äthyl-bisbenzylconium-
 hydroxyd 31.
 — bispyridiniumhydroxyd 79.
 — bistetrahydrochinolin 97.
 — diconiin 31.
 — diphtalimid 384.
 — diphtalimidin 292.
 — dipiperidin 19.
 — dipiperidinbishydroxy-
 benzylat 20.
 — imin 3.
 — phthalimidinphthalimid
 384.
 — piperidin 34.
 — tetrahydrochinolin 131.
 Äthyliden- s. a. Acetaldehyd-.
 Äthyliden-aminonaphthalimid
 417.
 — piperidylessigsäure 491.
 Äthyl-indol 130.
 — indolyllketon 302.
 — isatin 355.
 — isatinphenylhydrazon 355.
 — isoindolin 90.
 — isokairoliniumhydroxyd
 99.
 — jodäthylpiperidin 33.
 — maleinimidoxim 337.
 — malonsäureaminodiphe-
 nylylimid 332.
 — methoxychinolyllketon 462.
 Äthylmethyl- s. a. Methyl-
 äthyl-.
 Äthylmethyl-pyrrolidylketon
 264.
 — pyrrylketon 282.
 Äthyl-nitro- s. Nitroäthyl-.
 Äthylloxindol 291.
 Äthyl-oxo- s. a. Oxyäthyl-.
 Äthyl-oxoäthylpiperidin 190.
 Äthyl-oxoanilino- s. Oxyani-
 linoäthyl-.
 Äthyl-pentamethylen-cyan-
 putrescin 20.
 — imin 28.
 — putrescin 20.
 Äthyl-phenacylidendihydro-
 chinolin 322.
 — phenäthyl-dicyanglutar-
 säureimid 604.
 Äthyl-phenyl-acridiniumhydr-
 oxyd 182.
 — benzochinolincarbonsäure
 523.
 — benzocinchoninsäure 523.
 — indol 173.
 — maleinsäureanil 408.
 — naphthocinchoninsäure
 523.
 — tetrabromphthalylhydr-
 azin 395.
 Äthyl-phthalimid 363.
 — phthalimidoäthylsulfid
 368.
 — phthalimidoisopropyl-
 keton 372.
 — piperidin 7, 28, 29.
 Äthyl-piperidyl-carbinol 191.
 — essigsäure s. Cincholoipon.
 — keton 265.
 — propionsäure s. Homo-
 cincholoipon.
 Äthyl-propyl-allyltetrahydro-
 isocholiniumhydroxyd
 114, 118.
 — benzyltetrahydroisochino-
 liniumhydroxyd 119.
 — dicyanglutar säureimid 598.
 — indol 134.
 — tetrahydroisocholin 114,
 118.
 Äthyl-pyridiniumhydroxyd
 71.
 — pyridylcarbinol 204.
 — pyridylketon 289.
 — pyrrol 41.
 — pyrrolidin 3.
 — pyrrolidylcarbinol 190.
 — pyrrylketon 281; Derivate
 282.
 — succinimid 329.
 Äthyl-tetrahydro-chinaldin
 105.
 — chinolin 96.
 — isochinolylessigsäuremen-
 thylesterhydroxyäthylat
 115.
 — nicotinsäure 490.
 — picolin 34.
 — pyridincarbonsäure 490.
 Äthyl-trichloramino- s. Tri-
 chloraminoäthyl-.
 Äthyl-trimethyl- s. Trimethyl-
 äthyl-.
 Äthyl-xanthogensäurephthal-
 imido-äthylester 369.
 — propylester 370.
 Aldehydkollidin 86.
 Algol-blau 3 GN 446.
 — rot BTK 669.
 Alizarinindigblau 482.
 Allomerochinen 491, Z. 3. v. u.
 Allylcarbazol 164.
 Allyldiäthyl- s. Diäthylallyl-.
 Allyldioxo- s. Dioxoallyl-.
 Allyl-isoindolin 91.
 — kairoliniumhydroxyd 96.
 Allylmethoxy- s. Methoxy-
 allyl-.
 Allyl-phthalimid 364.
 — pyrrol 86.
 — pyrrolcarbonsäure 505.
 — pyrrolidin 4.
 Ameisensäure- s. a. Formyl-.
 Ameisensäurepiperidid 15.
 Amine s. Monamine, Diamine
 usw.
 Amino-acetylpyrrol 659.
 — acridin 643.
 — äthoxypyridin 652.
 — äthylcarbazol 642.
 — äthylchinolin 641.
 — äthylindol 636.
 — aminophenylacridin 651.
 — anthrachinonbenzolacri-
 don 671, 672.
 — anthrapyridoncarbonsäure
 685.
 — anthronylidenessigsäure,
 Lactam bezw. Lactim
 467.
 — apomorphin 658.
 — benzocarbazol 645.
 — benzocarbazol, Acetyl-deri-
 vat 645.
 Aminobenzoesäure-dipiperi-
 dinisopropylester 21.
 — methylpiperidinomethyl-
 äthylcarbinester 11.
 — piperidinoäthylester 10.
 Aminobenzoyl-anthranilsäure,
 Lactam oder Azlacton
 289.
 — benzoessäure, Lactam 419.
 — oxymethylpiperidin 189.
 — oxypropylanhydronorek-
 goninäthylester 498.
 — oxypropylnorekgonidin-
 äthylester 498.
 — tetrahydrochinolin 634.
 Amino-benzylphthalimidin
 292.
 — benzylpyridiniumhydr-
 oxyd 79.
 — bistoluolsulfaminopyridin
 652.

- Amino-campholsäure, Lactam 277.
 — carbäthoxytrimethylpiperidin 625.
 — carbazol 166, 642.
 — carbazoldisulfonsäure 686.
 — carbazolsulfonsäure 686.
 — carbonsäuren 675.
 — carboxymethoxychinolin 653, 654.
 — chinolin 637, 638, 639, 640.
 — chinolincarbonsäure 679.
 — chinolinhydroxymethylat 639.
 — chinolon 661.
 — chinolyloxessigsäure 653, 654.
 — chinolyloxessigsäure-methylester 654.
 — chinolylpentan 642.
 — chlormaleinsäureimid 433.
 — chlormethylphenylhydr-azonoacetaminodimethylpyrroldicarbonsäuredi-äthylester 528.
 — citraconsäureimid 433.
 — cyanlutidin 676.
 — cyclohexylcapronsäure, Lactam 277.
 Aminoderivate der Dicarbonsäuren 683.
 — der Dioxoverbindungen 666.
 — der Dioxyverbindungen 656.
 — der Disulfonsäuren 686.
 — der Monocarbonsäuren 675.
 — der Monooxoverbindungen 658.
 — der Monooxyverbindungen 652.
 — der Monosulfonsäuren 685.
 — der Oxocarbonsäuren 684.
 — der Oxycarbonsäuren 684.
 — der Oxyoxocarbonsäuren 685.
 — der Oxyoxoverbindungen 673.
 — der Pentaoxoverbindungen 673.
 — der Trioxoverbindungen 671.
 — der Trioxyverbindungen 658.
 Amino-diäthylmethylchinolin 642.
 — dianthrachinonacridon 673.
 — dihydrocampholytsäure, Lactam 276.
 — dihydrokollidin 46.
 — dimethylbenzoylenpyrrolon 438.
 — dimethylisobutylpiperidin 628.
 Aminodimethyl-phenylpiperidin 635.
 — pyridin 633.
 — pyridincarbonsäurenitril 676.
 — pyridindicarbonsäure 683.
 — pyrrolcarbonsäureäthylester 497.
 — pyrroldicarbonsäureäthylester 528.
 — pyrroldicarbonsäuredi-äthylester 528.
 Amino-dioxypyrrolidindicarbonsäuredihydrazid 595.
 — dioxyaporphin 658.
 — dioxychinolin 657.
 — dioxypyridin 656.
 Aminodiphenyl-carbazim 664.
 — cyanpyridin 683.
 — dihydroacridin 646.
 — pyridincarbonsäurenitril 683.
 — pyrrol 644.
 Amino-diphenylmalonimid 328.
 — diphthalylacridon 673.
 — ditolyleanpyridin 683.
 — ditolylpyridincarbonsäurenitril 683.
 — ditolylpyrrol 645.
 — galipin 251.
 — glutarsäure, Lactam 570, 571.
 — hexahydrobenzoesäure, Lactam 276.
 — iminodiphenyldihydroacridin 664.
 — indol 290, 636.
 — indolylpropionsäure 677.
 — isobutyrylacetylbenzoesäure, Lactam 437.
 — isochinolin 640.
 — lauronsäure, Lactam 276.
 — maleinsäureimid 668.
 — methoxydimethoxyphen-äthylchinolin 658.
 Aminomethoxyphenyl-chinolincarbonsäure 684.
 — cinchoninsäure 684.
 Aminomethyl-acetylindol 661.
 — äthylpiperidin 624.
 — anthrachinonopyridin 670.
 — anthronylidenessigsäure, Lactam bezw. Lactim 467.
 — benzalaminopiperidin 25.
 — benzoylindolin 635.
 — carbazolsulfonsäure 686.
 — chinolin 641.
 — chinolylcarbinol 654.
 — dihydroindol 635.
 — indolcarbonsäureäthylester 677.
 — indolin 635.
 Aminomethyl-indolylpropionsäure 678.
 — methoxychinolylketon 674.
 — phenyldihydroacridin 645.
 — pyridin 633.
 Amino-naphthalimid 416.
 — naphthoesäure, Lactam 310.
 — nicotinsäure 676.
 — oxindol 659.
 — oxocarbonsäuren 684.
 — oxodimethyltetrahydro-pyridincarbonsäureamid 684.
 — oxosulfonsäuren 687.
 Amino-oxy-äthylchinolin 654.
 — benzocarbazol 656.
 — benzylpiperidin 21.
 — carbonsäuren 684.
 — chinolin 653.
 — methoxyphenäthylpyridin 658.
 — oxocarbonsäuren 685.
 — pyrrolidoncarbonsäureoxymalonsäure 685.
 — sulfonsäuren 686.
 — triphenyldihydropyridin 236.
 Amino-pentamethyl-dihydro-pyridin 628.
 — phenolpiperidinoäthyl-äther 10.
 Aminophenyl-benzoylenindol 663.
 — buttersäure, Lactam 293.
 — chinolin 644.
 — chinolincarbonsäure 681, 682.
 — cinchoninsäure 681, 682.
 — imesatin 352.
 — indol 643, 644.
 — indoxyl 662.
 Amino-phthalylacridon 671, 672.
 — picolin 633.
 — piperidin 25, 624.
 Aminopiperidino-acetaminobenzoessäureäthylester 17.
 — anthrachinon 21.
 — benzonitril 22.
 Amino-pyridanthroncarbonsäure 685.
 — pyridin 629, 632.
 — pyridincarbonsäure 676.
 — pyridinsulfonsäure 685.
 — succinimid 331.
 — sulfonsäuren 685.
 — tetrahydrochinolin 634.
 — tetramethylpiperidin 627.
 — tolylchinolincarbonsäure 682.
 — tolylcinchoninsäure 682.
 Aminotrimethyl-cyclopentancarbonsäure, Lactam 276.
 — dihydropyridin 46.

- Aminotrimethyl-piperidin 624, 626.
 — pyrrolcarbonsäureäthylester 498.
 Amylcarbazol 164.
 Amyldioxo- s. Dioxoamyl-.
 Amylenetricarbonsäureimid 589.
 Amylpyrrolidin 4.
 Anhydro-campherphoron-hydroxylamin 276.
 — dioxyäthylidihydroisochinoliniumhydroxyd 242.
 — dioxymethylidihydroisochinoliniumhydroxyd 241.
 — ekgonin 498.
 — ekgoninäthylester 498.
 — kollidinbernsteinsäure 88.
 — lutidinbernsteinsäure 85.
 — norekgonin 498.
 — norekgoninäthylester 498.
 — oxymethoxymethylveratrylisochinoliniumhydroxyd 258.
 — oxymethylphenylacridiniumhydroxyd 235.
 — picolinbernsteinsäure 84, 85.
 — pulegonhydroxylamin 277.
 Anilinazooxychinolin 698.
 Anilino-acridon 662.
 — benzoylenchinolin 663.
 — bernsteinsäureanil 666.
 — butyldiphenylpyrrol 178.
 — chinolin 639.
 — cyandihydroisochinolin 508.
 — diacetoxyppyridon 469.
 — diäthylhydrozimtsäure, Lactam 295.
 — dijudmaleinsäureimid 337.
 — dimethylpyrrol 43.
 — dioxophenylphenylhydrazonobenzyltetrahydro-pyridin 442.
 — dioxypyridon 469.
 — diphenylcarbomethoxypropionsäure, Lactam 580.
 Anilinoformyl-ekgoninmethylester 548.
 — metanicotin 634.
 — oxyprolin 545, 546.
 Anilino-indol 290.
 — indoxyl 659.
 — isochinoliniumhydroxyd 147.
 — maleinsäureanil 432.
 — methylanthraxpyridon 669, 675.
 — methylindolylchinon 669.
 — methylphenyldihydroacridin 646.
 — methylpyridanthron 675.
 — oxindol 659.
 Anilino-oxoindolenin 660.
 — phenylindoxyl 662.
 — phenylpropionsäure, Lactam 293.
 — phthalimid 388.
 — pyridin 629.
 — tetrabromphthalsäureimid 395.
 — tetrachlorphthalsäureimid 393.
 — tetraphenylpropionsäure, Lactam 327.
 — thioformylmetanicotin 634.
 — thioformyloxyprolin 545, 546.
 — trioxotetrahydro-pyridin 434.
 — trioxypiperidin, Tri-natriumsalz des Tri-schwefligsäureesters 71.
 — triphenylpropionsäure, Lactam 325.
 Anisalamino-naphthalimid 417.
 — piperidin 25.
 Anisidino-chinolin 637.
 — pyridin 629.
 Anisoyl-oxymethylbenzylpiperidin 12.
 — pyridin 463.
 Anissäurepiperidinomethylbenzylester 12.
 Anisyl- s. a. Methoxybenzyl-.
 Anisylisindolin 92.
 Anthracen-dibromindolindigo 429.
 — dicarbonsäureanil 425.
 — dicarbonsäureimid 424; Methyläther einer Enolform 467.
 — dicarbonsäuremethylimid 425.
 — indolindigo 429.
 — methylindolindigo 430.
 Anthrachinon-acridon 443, 446.
 — benzolacridon 443, 446.
 — dicarbonsäureimid 449.
 — naphthalinacridon 447.
 Anthrachinonyl-aminoanthrachinonbenzolacridon 672.
 — aminobenzoylenchinolin 663.
 — aminomethylanthraxpyridon 669.
 — benzoisatin 415.
 Anthrachinonylen-bisbenzoisatin 416.
 — bismethylisatin 402.
 Anthrachinonyl-imino-diphtalylacridan 451.
 — iminophthalylacridan 444.
 — isatin 356.
 — mercaptomethylanthraxpyridon 473.
 Anthrachinonylmercapto-methylbenzoylen-carbo-styryl 473.
 Anthrachinonylmethyl- s. Methylanthrachinonyl-.
 Anthranoylanthranyl 289.
 Anthra-pyridon 467.
 — pyridoncarbonsäure 615.
 Aphaninestersäure 569.
 Apo-atropin 197.
 — morphin 246.
 — morphinhydroxymethylat 247.
 Arecadin 489.
 Arecadinhydroxymethylat 490.
 Arecolin 490.
 Arecolinhydroxymethylat 490.
 Arsenverbindungen 704.
 Arsonphenylglycinpiperidid 21.
 Arsonsäuren 704.
 Artamin 518.
 Atophan 518.
 Atropamin 197.
 Atropasäuretropylester 197; dimerer 197.
 Atropin 198.
 Atropin-hydroxymethylat 199; Anhydrid des Schwefelsäureesters 199.
 — schwefelsäure 199.
 Atropyltropelin 197; dimeres 197.
 Azidoäthyl-chinoliniumhydroxyd 139.
 — phthalimid 363.
 Azo-benzoesäurebis-piperidinoäthylester 10.
 — benzoldicarbonsäurebis-piperidinoäthylester 10.
 — carbazol 167.
 — dicarbonsäuredipiperidid 17.
 — piperidin 26.
 — pyridin 694.
 — verbindungen 692.
 Azoxy-pyridin 702.
 — verbindungen 702.

B.

- Belladonnin 197.
 Benzal- s. a. Benzaldehyd-.
 Benzalamino-benzamino-methylureidobernsteinsäureimid 667.
 — carbazol 166.
 — chinolincarbonsäure 679.
 — dioxopyrrolidindicarbonsäurebisbenzalhydrazid 595.
 — ditolylylpyrrol 645.
 — naphthalimid 417.

- Benzalamino-piperidin 25.
 — piperidin 658.
 — succinimid 331.
 Benzal-bispyridylamin 630.
 — chinaldin 180.
 Benzaldehyd- s. a. Benzal-
 Benzaldehyd-diphenylen-
 hydrazon 166.
 — indogenid 318.
 — isoindogenid 318.
 — pyridylhydrazon 688.
 Benzaldiacetonamin-nitro-
 phenylhydrazon 295.
 — oxim 295.
 Benzal-indoxyl 318.
 — oxindol 318.
 — pelletierin 269.
 — picolid 425.
 — picolidhydrochlorid 423.
 — succinylhydrazin 331.
 — tetrahydroacridin 181.
 — vinylacetonamin 305.
 Benzamino-äthylindol 637.
 — anthrachinonbenzolacri-
 don 673.
 — benzoyltetrahydrochinolin
 635.
 — benzoyltrimethylpiperidin
 625, 626.
 — chinolin 639, 640.
 — methyllindolylacrylsäure
 577.
 — methylpyridin 633.
 — naphthalimid 418.
 — oxyxopiperidin 673.
 — oxypiperidon 673.
 — trimethoxymethyldihydro-
 naphthalindicarbonsäure-
 anil 675.
 Benziminomethylindolyl-
 propionsäure 577.
 Benzo-acridonchinon 474.
 — carbazol 179.
 — carbazolchinon 423.
 — carbazolchinonimid 423.
 — carbazolchinonoxim 424.
 — chinolin 172.
 — chinolincarbonsäure-
 propionsäure 540.
 Benzochinon-äthylcarbazolyl-
 imid 642.
 — benzylcarbazolylimid 643.
 — carbazolyimid 642.
 — naphthalylhydrazon 417.
 Benzo-cöramidonin 328.
 — dioxindol 463.
 Benzodioxindolcarbonensäure-
 äthylester 613, 614.
 — methylester 613.
 Benzoessäure- s. a. Benzoyl-
 Benzoessäure-homotropylester.
 200.
 — piperidid 15.
 — piperididoxim 15.
 — piperidinoamylester 11.
 Benzoessäure-piperidinobutyl-
 ester 10.
 — piperidinomethylbenzyl-
 ester 12.
 — piperidinopropylester 10.
 — pseudotropylester 200.
 Benzo-indol 162.
 — indolarsonsäure 704.
 — indolcarbonensäure 514.
 — indolylarsonsäure 704.
 — indoxyl 227.
 — isatin 415.
 Benzoisatin-chlorid 312.
 — naphthylimid 415.
 — phenylhydrazon 415.
 Benzolazo-benzoylindoxyl
 697.
 — bromindoxyl 697.
 — bromoxyindol 697.
 — diaminopyridin 701.
 — dimethyläthylpyrrol 283.
 — dimethylpyrrolpropion-
 säure 573.
 — dioxyisochinolin 699.
 — dioxypyridin 698.
 — homophthalsäureanil 436.
 — homophthalsäureimid 699.
 — indolizin 695.
 — indoxyl 696.
 — methylindolizin 695.
 — methylpyrrocolin 695.
 — oxindol 699.
 — oxybenzoylindol 697.
 — oxychinolin 697.
 — oxyindol 696.
 — oxymethylpyrrolcarbon-
 säureäthylester 701.
 — phenylhydrazonopyrro-
 lenin 699.
 — phenylindolizin 696.
 — phenylpyrrocolin 696.
 — pyrrocolin 695.
 — trimethylpyrrol 282.
 Benzoldiazoamino-chinaldin
 703.
 — methylechinolin 703.
 — pyridin 703.
 Benzolsulfamino-äthylphthal-
 imid 384.
 — phthalimidoäthan 384.
 Benzolsulfonsäurezodi-
 methyl-acetylpyrrol 346.
 — äthylpyrrol 283, 284, 285,
 692.
 — pyrrol 281.
 — pyrrolcarbonensäure 572.
 — pyrroleessigsäure 573.
 — pyrrolpropionsäure 573,
 574.
 Benzolsulfonsäureazo-dioxy-
 pyridin 698.
 — methyldiäthylpyrrol 286.
 — trimethylpyrrol 282, 692.
 Benzolsulfonylhomotetra-
 hydrochinolin 105.
 Benzolsulfonyl-indolin 90.
 — isatin 357.
 — methylaminomethyl-
 benzylpiperidin 20.
 — methylaminopiperidino-
 xylol 20.
 — methylheptamethylenimin
 30.
 — pyridiniumhydroxyd 80.
 Benzo-oxindol 310.
 — phenanthridon 233, 234.
 Benzophthalyl- s. Phthalyl-
 benzo-
 Benzo-pyridin 134, 143.
 — pyrrol 121.
 — pyrrolenin 121.
 Benzoylamino- s. Aminoben-
 zoyl-, Benzamino-
 Benzoylaminomethyl- s.
 Aminomethylbenzoyl-
 Benzoylanhydronorekgonin-
 äthylester 499.
 Benzoylbenzamino- s. Benz-
 aminobenzoyl-
 Benzoylbenzolazo-indoxyl
 697.
 — oxyindol 697.
 Benzoylbenzoyloxy- s. Ben-
 zoyloxybenzoyl-
 Benzoylbrom- s. Brom-
 benzoyl-
 Benzoylbromdimethyl- s.
 Bromdimethylbenzoyl-
 Benzoyl-carbazol 165.
 — chinolin 320, 321.
 — chinolylhydrazin 690.
 Benzoylchlor- s. Chlor-
 benzoyl-
 Benzoyl-cincholoipon 488.
 — cincholoiponnitril 488.
 — colchinsäureanil 675.
 — corytuberin 255.
 — cyandihydrochinolin 507.
 — cyandihydroisochinolin
 508.
 — cyannorekgoninmethyl-
 ester 548.
 — dihydrochinaldinsäure-
 nitril 507.
 — dihydroisochinaldinsäure-
 nitril 508.
 Benzoyldimethyl- s. Di-
 methylbenzoyl-
 Benzoyldioxodimethyl- s.
 Dioxodimethylbenzoyl-
 Benzoyl-dithiocamphersäure-
 imid 345.
 — ekgonin 547.
 — ekgoninmethylester 547.
 Benzoylen-acridincarbonsäure
 584.
 — azaacenaphthylen 325.
 — benzoacridin 328.
 — carbostyrl 467.
 — chinolon 467.

- Benzoylencinchoninsäure 583.
 Benzoyl-essigsäurepyridyl- amid 630, 632.
 — hexamethylenimin 27.
 — homocincholoiponäthyl- ester 488.
 — homotetrahydrochinolin 105.
 — homotropin 200.
 Benzoylhydrazinomethyl- s. Hydrazinomethyl- benzoyl-.
 Benzoylindol 124, 318.
 — indolin 90.
 — indolizin 318.
 — indoxyl 213.
 — isatinphenylhydrazon 356, 697.
 — isochinolin 321.
 — isodimethyltetrahydro- chinolin 112.
 — metanicotin 634.
 Benzoylmethoxydimethyl- s. Methoxydimethyl- benzoyl-.
 Benzoylmethyl- s. Methyl- benzoyl-, Phenacyl-.
 Benzoylnicotinsäure 579.
 Benzoylnitromethyl- s. Nitro- methylbenzoyl-.
 Benzoylnorekgonidinäthyl- ester 499.
 Benzoyloxy- s. a. Oxybenzoyl-.
 Benzoyloxy-äthylindol 219.
 — äthylpiperidin 189.
 — amylanhydronorekgonin- äthylester 499.
 — amylanorekgonidinäthyl- ester 499.
 — amylpiperidin 11.
 — amylpyrrolidin 4.
 — benzoylindoxyl 240.
 — benzoyltetrahydrochinolin 206.
 — benzoyltetramethyl- piperidin 195.
 — butylpiperidin 10.
 — dimethyloxindol 457.
 — mercaptoindoleninoxid 455.
 Benzoyloxymethyl- s. a. Oxy- methylbenzoyl-.
 Benzoyloxymethylbenzyl- piperidin 12.
 — diphenylpiperidin 228.
 — phenyldihydroacridin 234.
 — piperidin 188.
 — tetrahydrochinolin 206.
 — tetrahydroisochinolin 207.
 Benzoyloxy-oxobenzoyl- indolin 240.
 — piperidin 188.
 Benzoyloxyprolin 545.
 Benzoyloxypropyl-anhydro- ekgoninäthylester 498.
 — anhydronorekgoninäthyl- esterhydroxymethylat 499.
 — norekgonidinäthylester 498.
 — norekgonidinäthylester- hydroxymethylat 499.
 — nortropancarbonsäure- äthylester 491.
 — phthalimid 369.
 — piperidin 10.
 Benzoyl-oxytetramethyl- piperidin 194, 195.
 — oxytrimethylpiperidin 194.
 — pelletierin 269.
 Benzoylphenacyliden- s. Phenacylidenbenzoyl-.
 Benzoylphenylhydrazonooxo- indolin 697.
 Benzoylphenylthioureido- s. Phenylthioureido- benzoyl-.
 Benzoyl-picolinsäure 579.
 — pipecolin 28.
 — piperidin 15.
 Benzoylpropyl- s. Propyl- benzoyl-.
 Benzoyl-pseudoekgonin- methylester 548.
 — pseudotropein 200.
 — pyridin 310.
 — pyridincarbonsäure 579.
 — pyrrocolin 318.
 — pyrrol 306.
 Benzoylsalicylalamin- s. Salicylalaminobenzoyl-.
 Benzoyltetrahydrochinaldin 106, 107.
 Benzoyltetramethyl- s. Tetra- methylbenzoyl-.
 Benzoyl-triacetonalkamin 195.
 — triindol 123.
 Benzoyltrimethyl- s. Tri- methylbenzoyl-.
 Benzoylvinyl-diacetonalkamin 194.
 — pyrrol 311.
 Benzyl-acetylpyrrolidin 263.
 — aminobernsteinsäureben- zylimid 666.
 — aminodimethylhydrozimt- säure, Lactam 294.
 — anilinophthalimid 390.
 — carbazol 165.
 — chinolin 177.
 — chinolyketon 322.
 — coniinoäthylconiinium- hydroxyd 31.
 Benzyläthyl- s. Diäthylben- zyl-.
 Benzyl-dihydroisochinolin 174.
 — dioxindol 465.
 Benzyl-dioxophenyl- s. Dioxo- phenylbenzyl-.
 Benzyl-diphenyl- s. Diphenyl- benzyl-.
 Benzylen-chinolin 178.
 — cinchoninsäure 521.
 Benzylhomophthalimid 399.
 Benzyliden- s. Benzal-.
 Benzyl-iminophenylphthal- imidin 365.
 — indoxyl 229.
 — isatin 356.
 — isochinolin 178.
 — isoindolin 91.
 — mercaptopiperidinoan- thrachinon 15.
 Benzylmethyl- s. Methylben- zyl-.
 Benzyl-nitrosaminobernstein- säurebenzylimid 667.
 — phthalimid 366.
 — phthalimidin 292.
 — phthalimidoacetylmalon- säurediäthylester 383.
 — picoliniumhydroxyd 83.
 — pipecolin 28.
 — piperidin 8.
 — pyridin 158.
 — pyridiniumhydroxyd 74.
 — pyrrol 39.
 — pyrrolyketon 308.
 Benzylsulfamino-äthyl- phthalimid 384.
 — phthalimidoäthan 384.
 Benzylsulfonylemethylamino- äthylphthalimid 384.
 — phthalimidoäthan 384.
 Benzyltrimethyl- s. Trime- thylbenzyl-.
 Berberonsäure 542.
 Bernsteinsäure-imid 328.
 — naphthalylhydrazid 418.
 Betonicin 547.
 Biliwerdinsäure 589.
 Bis- s. a. Di-.
 Bisacetamino-acridin 650.
 — carbazol 649.
 — pyridin 647.
 Bisacetoxyphenylacetyl- phthalimidin 474.
 Bis-anhydro-phenacylamin 644.
 — phenacylmethylamin 644.
 — tolacylamin 645.
 Bis-anilinoformylaminindol 291.
 — benzalaminocarbazol 649.
 — benzaminopyridin 646, 647, 648.

- Bis-benzaminopyridincarbon-
säuremethylester 676.
 — benzolazopyrrol 699.
 Bisbrombenzoyloxymethyl-
benzoylen-anthracenoiso-
chinolin 476.
 — dihydroanthracenoisochi-
nolin 475.
 Bis-brombenzoyloxypyran-
thridin 248.
 — carbäthoxyaminopyridin
646, 647, 648.
 — carbomethoxyaminopyri-
din 647.
 — carboxybenzoylcarbazon
605.
 — carboxyindolyläthylamino-
methyläther 678.
 Biscinnamalacetyl-indolizin
431.
 — pyrrocolin 431.
 Bis-dichlorphthalaldinitro-
benzidin 391.
 — dimethyläthylpyrrol 48.
 Bisdimethylamino-acridin-
carbonsäurenitrilhydr-
oxymethylat 680.
 — acridinhydroxymethylat
650.
 — benzalaminocarbazon 649.
 Bisdimethylaminobenzhydri-
l-acetylisatin 670.
 — acridin 652.
 — chinolin 651.
 — isatin 670.
 — isatinchlorid 664.
 — pyridin 651.
 Bisdimethylaminocinnamoyl-
indolizin 671.
 — pyrrocolin 671.
 Bisdimethylaminomethyl-
acridiniumhydroxyd 650.
 — acridon 662.
 — cyanacridiniumhydroxyd
680.
 Bisdimethylaminophenyl-ace-
tyloxindol 663.
 — bisdimethylaminobenz-
hydroxyindol 666.
 — chinolylmethan 651.
 — oxindol 663.
 — pyridylmethan 651.
 Bisdimethyl-pyrrol 42.
 — pyrrolcarbonsäure 495.
 Bisdinitro-methyldihydro-
chinolyläther 215.
 — naphthyldihydroisochino-
lylamin 636.
 Bisdiphenyldihydroacridyl-
peroxyd 181.
 Bisdiphenylen-harnstoff 165.
 — oxamid 165.
 — tetrazen 167.
 Bis-hexahydrocarbazolyl-
benzochinon 133.
 Bisisopropyl-benzalpicolid 431.
 — benzolazopyrrol 699.
 — cinnamoylindolizin 431.
 — cinnamoylpyrrocolin 431.
 Biskryptopyrrol 48.
 Bismethoxycinnamoyl-indoli-
zin 479.
 — pyrrocolin 479.
 Bismethyl-äthylpyrrol 44.
 — benzalpicolid 431.
 — chinolylharnstoff 641.
 — cinnamoylindolizin 431.
 — cinnamoylpyrrocolin 431.
 Bismethyl-dinitro- s. Bisdini-
tromethyl-
Bismethyl-indolinybenzo-
chinon 103.
 — indolyläther 217.
 — indolylsulfid 217.
 — mercaptoisindolinyldi-
phenylamin 94.
 — tetrahydrochinolylbenzo-
chinon 109.
 Bisnitro-benzalaminocarbazon
649.
 — benzalpicolid 430.
 — cinnamoylindolizin 430.
 — cinnamoylpyrrocolin 430.
 — pyrrol 41.
 Bisoxo-äthylpiperidin 237.
 — methoxybenzalaminocarb-
azon 649.
 — methylpyrrol 238.
 Bispentamethylentetrazen 26.
 Bisphthalimido-acetylmalon-
säurediäthylester 386.
 — äthyl-disulfoxyd 383.
 — methyldiphenyl 385.
 — propyl-disulfid 370.
 Bisphthalylglycyl-acetyl-
aceton 376.
 — benzoylaceton 376.
 — malonsäurediäthylester
386.
 Bispiperidinoacetaminoben-
zoesäuremethylester 18.
 Bissuccinylglycyl-acetyl-
aceton 330.
 — malonsäurediäthylester
331.
 Bistetrahydrochinolyl-äthan
97.
 — benzochinon 97.
 Bis-tetramethylenammonium-
hydroxyd 4.
 — tetramethylpiperidylthio-
harnstoff 628.
 — toluolazomethyläthylpyr-
rol 699.
 — trimethyläthylpyrrol 51.
 Bistrimethylpiperidyl-harn-
stoff 625, 627.
 — thioharnstoff 625, 627.
 Bisvinylbenzylpyrrolidinium-
hydroxyd 4.
 Bisxylylenamino-dimethyl-
diphenylmethan 93.
 — diphenylmethan 93.
 — triphenylmethan 94.
 Boldin 254.
 Bornylbenzo-chinolincarbon-
säure 522.
 — cinchoninsäure 522.
 Brenztraubensäure-äthylester-
chinolylhydrazon 690.
 — äthylesterpyridylhydrazon
689.
 — chinolylhydrazon 690.
 — pyridylhydrazon 689.
 Brenzweinsäureanil 332.
 Bromacetoxy-methylindol
214.
 — propylpyrrol 39.
 Bromacetyl-chinaldin 308.
 — chinolin 307.
 — indoxyl 214.
 — pyrrol 280.
 Bromäthyl-acetyldioxindol-
carbonsäureäthylester
610.
 — äthoxychinolylketon 462.
 — dioxindolcarbonsäure-
äthylester 610.
 — isatin 360.
 — isatinphenylhydrazon 360.
 — pyridiniumhydroxyd 72.
 Bromamino-anthrachinon-
benzolacridon 672.
 — phenylindol 644.
 — phthalylacridon 672.
 — pyridin 631.
 — pyrrolidoncarbonsäure-
brommalonsäure 685.
 Brom-anilinophthalimid 388,
389.
 — anthrachinonbenzolacri-
don 445, 446.
 — benzoisatin 414, 416.
 — benzoisatinbromnaphthyl-
imid 414.
 — benzolazoindoxyl 697.
 — benzolazoxychinolin 697.
 — benzoylindol 124.
 — bisdimethylaminophenyl-
oxindol 663.
 — bromnaphthyliminobenzo-
indoxyl 414.
 — camphercarbonsäurepipe-
ridid 19.
 — camphersulfonsäure-
pseudopiperidid 23.
 Bromchinolin-aldehyd 306.
 — carbonsäure 511.

- Bromchinolin-carboylessig-
 säureäthylester 579.
 — hydroxymethylat 141.
 — säure 532.
 Brom-dibrommethylchinolin
 151.
 — dihydroscopolin 237; Di-
 acetylderivat 238.
 Bromdimethyl-acetylpyrrol
 285.
 — benzoylenpyrrolon 413.
 — benzoyltetrahydrochinolin
 113.
 — carboxyphenylpyrrolon
 577.
 — chinolin 154.
 — dioxindolmethyläther 456.
 — pyridoncarbonsäure 550.
 — tetrahydrochinolin 112.
 Bromdioxo-dimethylcarbäth-
 oxybenzoylpyrrolidin 333.
 — dimethylcarbomethoxy-
 benzoylpyrrolidin 333.
 — diphenylacetylpyrrolidin
 437.
 — methylbenzoylentetra-
 hydrochinolin 439.
 Brom-dioxytropen 237.
 — iminobromphenylphthal-
 imidin 366.
 — indol 124.
 — isatin 359, 360, 361.
 — isatinchlorid 296.
 — isatinphenylhydrazon 697.
 — isopropenylphthalimid 364.
 — isopropylphthalimid 363.
 — kynurin 220.
 — maleinsäureimid 337.
 — methoxydimethyloxindol
 457.
 Brommethylacetyl-dioxindol
 455.
 — dioxindolcarbonsäure-
 äthylester 610.
 — indoxyl 214.
 Brommethyl-äthoxychinolyl-
 keton 462.
 — anilinoctraconimid 338.
 — anilinoththalimid 390.
 — chinolin 151, 152.
 — chinolylketon 307.
 — dioxindol 455, 456.
 — dioxindolcarbonsäure-
 äthylester 610.
 — isatin 360.
 — isatinoxim 360.
 — isatinphenylhydrazon 360.
 — methoxychinolylketon 461.
 — phenylcitraconylhydrazin
 338.
 — phenyldihydrochinolin 173.
 — phenylphthalylhydrazin
 390.
 — pyridiniumhydroxyd 81.
 — pyrrolketon 280.
 Brom-naphthalsäureimid 419.
 — nitraminopyridin 702.
 Bromnitro-äthoxymethyl-di-
 hydrochinolin 215.
 — aminopyridin 631, 632.
 — benzoyloxypropylpyrrol
 40.
 — chinolin 142.
 — chinolinhydroxymethylat
 142.
 — methoxymethylidihydro-
 chinolin 215.
 — methylchinoliniumhydr-
 oxyd 142.
 — oxymethylidihydrochinolin
 142.
 Bromoxo-chinolylpropion-
 säureäthylester 579.
 — methoxychinolylpropion-
 säureäthylester 613.
 — phenylhydrazonindolin
 697.
 Bromoxybenzolazindol 697.
 Bromoxycarboxyphenyl-
 chinolincarbonsäure 567.
 — cinchoninsäure 567.
 Bromoxy-chinolin 220, 221,
 222.
 — chinolincarbonsäure 553,
 555.
 — cinchoninsäure 555.
 — dimethylpyridincarbon-
 säure 550.
 — dimethyltetrahydrochino-
 lin 209.
 — lepidin 223.
 — methylanthrapyridon 439.
 — methylchinolin 223.
 — propylphthalimid 369.
 — propylpyrrol 39.
 — pyridin 202.
 Bromphenyl-dioxindol 464.
 — maleinsäurebromanil 407.
 — phthalimid 365.
 — phthalylhydrazin 388, 389.
 Brom-phthalimid 388.
 — phthalimidoaceton 372.
 — phthalimidoacetylmalon-
 säurediäthylester 381.
 — phthalimidobutylen 364.
 — phthalylacridon 445, 446.
 — phthalylcarbazon 428.
 — piperidin 26.
 — piperidinomenthanon 14.
 — piperidinomethylisopro-
 pylcyclohexanon 14.
 — propylphthalimid 363.
 — propyltetrahydrochinolin
 96.
 — pyridin 81.
 Brompyridin-dicarbonsäure
 532.
 — hydroxymethylat 81.
 — isodiazohydroxyd 702.
 Brom-pyridon 202.
 — pyridylnitramin 702.
 — succinimid 331.
 — tetrahydroacridin 159.
 — tetrahydroacridincarbon-
 säure 514.
 — triaminoadipinsäurecar-
 bonsäure, Dilactam 685.
 Butadienylpyrrol 89.
 Butylcarbazon 164.
 Butyldioxo- s. Dioxobutyl-
 Butyl-diphenylpyrrol 178.
 — isochinoliniumhydroxyd
 144.
 — isoindolin 91.
 — methoxychinolylketon 463.
 — pentamethylenimin 33.
 — piperidin 33.
 — pyridin 88.
 — pyrrolidin 32.
 — tetrahydroisochinolin 99.
 — tetramethylenimin 32.
 — triphenylpyrrol 178.
 Butyryl-indol 303.
 — pyrrol 283.
 — pyrrolidin 272.

C.

- Camphercarbonsäurepiperidid
 19.
 Camphersäure-äthoxyanil 344.
 — äthylimid 343.
 — allyylimid 343.
 — amyylimid 343.
 — benzylimid 344.
 — bispiperidinomethylureid
 13.
 — bromanil 343.
 — bromimid 344.
 — butylimid 343.
 — chloranil 343.
 — hexylimid 343.
 — imid 342, 345.
 — jodimid 344.
 — methoxyanil 344.
 — methylimid 343.
 — naphthylimid 344.
 — nitroanil 343.
 — nitrobenzylimid 344.
 — oxyanil 344.
 — propylimid 343.
 — tolylimid 343, 344.
 Camphersulfonsäure-piperidid
 24.
 — pseudopiperidid 22.
 Camphidon 277.
 Camphocarbonsäurepiperidid
 19.
 Camphylphthalimid 364.
 Carbäthoxyacetonyl- s. Ace-
 tonylcarbäthoxy-
 Carbäthoxyäthylidencyan-
 pyrrolidoncarbonsäure-
 äthylester 605.

- Carbäthoxyamino- s. a. Amis-
 nocarbäthoxy-
 Carbäthoxyamino-cyanacetyl-
 piperidin 22.
 — indol 291.
 — malonsäurenitrilpiperidid
 22.
 — pyridincarbonsäureazid
 676.
 Carbäthoxyanilinoessigsäure-
 piperidinomethylamid 13.
 Carbäthoxybenzoyldioxodi-
 äthyl- s. Dioxodiäthyl-
 carbäthoxybenzoyl-
 Carbäthoxybenzoyldioxodi-
 methyl- s. Dioxodime-
 thylcarbäthoxybenzoyl-
 Carbäthoxybenzoyldioxome-
 thyläthyl- s. Dioxome-
 thyläthylcarbäthoxyben-
 zoyl-
 Carbäthoxybenzoyldimethyl-
 s. Dimethylcarbäthoxy-
 benzoyl-
 Carbäthoxy-conhydrinon 266.
 — iminoinolin 291.
 — isatin 357.
 — isatindioxim 357.
 — isopelletierin 267.
 Carbäthoxymethyläthylpiperi-
 ridinomethylchinolyl-
 carbinol 655.
 — keton 661.
 Carbäthoxy-methylanthra-
 chinondicarbonsäureimid
 449.
 — pelletierin 270.
 — phenylglycinpiperidino-
 methylamid 13.
 — vinylidacetaminon 271;
 Oxim 272.
 Carbanilsäurepiperidino-
 äthylester 9.
 — isopropylester 10.
 Carbazim (Bezeichnung) 313.
 Carbazin 169.
 Carbazol 162.
 Carbazol-carbonsäure 165, 515.
 — carbonsäureäthylester 165,
 515.
 — carbonsäurechlorid 515.
 — dicarbonsäure 540.
 — disulfonsäure 618.
 Carbazolin 132.
 Carbazol-magnesiumhydroxyd
 163.
 — sulfonsäure 617.
 — tetrasulfonsäure 619.
 — trisulfonsäure 619.
 Carbazylessigsäure 166.
 Carbocinchomeronsäure 541.
 Carbomethoxyaminopyridin-
 carbonsäureazid 676.
- Carbomethoxybenzoylacet-
 oxydimethyl- s. Acetoxy-
 dimethylcarbomethoxy-
 benzoyl-
 Carbomethoxybenzoyldime-
 thyl- s. Dimethylcarbo-
 methoxybenzoyl-
 Carbomethoxybenzoyldioxo-
 dimethyl- s. Dioxodime-
 thylcarbomethoxyben-
 zoyl-
 Carbomethoxybenzoyldioxo-
 methyläthyl- s. Dioxo-
 methyläthylcarbometh-
 oxybenzoyl-
 Carbomethoxybenzoylmeth-
 oxydimethyl- s. Methoxy-
 dimethylcarbomethoxy-
 benzoyl-
 Carbomethoxyisatin 356.
 Carbonsäuren s. Monocarbon-
 säuren, Dicarbonsäuren
 usw.
 Carbonsäuresulfonsäuren 623.
 Carbonyl-bispyridiniumhydr-
 oxyd 78.
 — dicarbazol 165.
 — diisatin 357.
 Carbostyryl 219.
 Carbostyryl-äthyläther 219.
 — carbonsäure 553, 554.
 — essigsäure 557.
 — methyläther 219.
 — schwefelsäure 219.
 Carboxybenzaminoäthyl-
 phthalimidin 292.
 Carboxybenzoyldioxodime-
 thyl- s. Dioxodimethyl-
 carboxybenzoyl-
 Carboxybenzoyldioxomethyl-
 äthyl- s. Dioxomethyl-
 äthylcarboxybenzoyl-
 Carboxy-benzoylkairolin 580.
 — benzylchinoliniumhydr-
 oxyd 140.
 — chinolylanilinomethan-
 sulfonsäure 682.
 — methoxyacetaminochinolin
 653, 654.
 — methoxyaminochinolin
 653, 654.
 Carboxymethyl-äthylpropyl-
 tetrahydroisochinoli-
 niumhydroxyd, Menthyl-
 ester 119.
 — allyltetrahydroisochino-
 liniumhydroxyd, Men-
 thylester 101.
 — butyltetrahydroisochino-
 liniumhydroxyd, Men-
 thylester 101.
 — carboxypyridiniumhydr-
 oxyd 503; Anhydrid 503,
 504, 505.
- Carboxymethyl-diäthyltetra-
 hydroisochinolinium-
 hydroxyd, Menthylester
 115.
 — dicarboxypyridinium-
 hydroxyd, Anhydrid 532,
 534.
 Carboxymethyltryptophan
 678.
 Carboxymethyl-isoamyltetra-
 hydroisochinoliniumhydr-
 oxyd, Menthylester 101.
 — isopropyltetrahydroisochi-
 noliniumhydroxyd, Men-
 thylester 100.
 — octyltetrahydroisochinoli-
 niumhydroxyd, Menthyl-
 ester 101.
 — pyridiniumhydroxyd, An-
 hydrid 78.
 Carboxy-propionylamino-
 naphthalimid 418.
 — vinylpyridiniumhydroxyd
 78.
 Caronsäureanil 341.
 Carvomenthennitrolpiperidin
 13.
 Casein, Stammkerne aus —
 86, 155, 156.
 Chelidamsäure 565.
 Chinaldin 148.
 Chinaldin-arsonsäure 704.
 — azoanilin 696.
 — carbonsäure 512.
 — dicarbonsäurediäthylester
 539.
 — hydroxyäthylat 149.
 — hydroxymethylat 149.
 — hydroxypropylat 150.
 Chinaldinsäure-chlorid 509.
 — nitril 509.
 — oxyd 510.
 Chinaldon 223.
 Chinaldylamin 641.
 Chininsäure 555.
 Chininsäure-äthylester 555.
 — chlorid 555.
 — nitril 555.
 Chinisatin 435.
 Chinisatin-imidoxim 436.
 — oxim 435.
 Chinolin 134.
 Chinolinaldehyd 305, 306.
 Chinolinaldehyd-anil 305.
 — azin 306.
 — hydroxyäthylat, Dime-
 thylaminoanil 305; Phe-
 nylhydrazon 305.
 — hydroxymethylat 306.
 — oxim 305.
 — phenylhydrazon 305, 306.
 — semicarbazon 306.
 — tolylimid 305.
 Chinolinazo-naphthol 695.
 — oxychinolin 698.

- Chinolinazo-phenetol 695.
 — phenol 695.
 — phenolacetat 695.
 — phenoläthyläther 695.
 Chinolincarbonsäure 510, 511;
 Derivate s. a. bei Chinal-
 dinsäure-, Cinchonin-
 säure-.
 Chinolincarbonsäure-amid
 510.
 — nitril 511; s. a. 509, 510.
 Chinolin-carboylbromessig-
 säureäthylester 579.
 — carboylessigsäureäthyl-
 ester 578.
 — chinonoxim 405.
 — dicyanid 138.
 — hydroxyäthylat 139.
 — hydroxymethylat 138.
 — säure 531.
 Chinolinsäure-betain 532.
 — bisbenzalhydrazid 532.
 — bischlorbenzalhydrazid
 532.
 — bisvanillalhydrazid 532.
 — dichlorid 532.
 — dihydrazid 532.
 — dimethylester 531.
 — methylester 531.
 — methylesterchlorid 531.
 — nitril 532.
 Chinolon 219, 220.
 Chinolon-carbonsäure 553,
 554.
 — imid 637, 638.
 Chinolylessigsäureäthylester
 578.
 Chinolyl-äthylamin 641.
 — aminophthalimid 690.
 — aminosuccinimid 690.
 — cyanid 509, 510, 511.
 Chinolyldioxophenylacetyl- s.
 Dioxophenylacetylchino-
 lyl-.
 Chinolylhydrazin 690.
 Chinon- s. Benzochinon-.
 Chlor-acetaminochinolin 639,
 640.
 — acetylpyridin 15.
 — acetylpyrrol 280.
 — acridin 172.
 — äthylchinolin 153.
 — äthylpyridin 8.
 — äthylpyridiniumhydroxyd
 71.
 Chloral-dipyridylamin 630.
 — pyrrocolin 218.
 Chloraminoanthrachinon-
 benzol-acridon 672.
 — acridonsulfonsäure 687.
 Chloramino-chinolin 638, 639,
 640.
 — isonicotinsäure 676.
 — maleinsäureimid 433.
 — phthalylacridon 672.
 Chloramino-phthalylacridon-
 sulfonsäure 687.
 — piperidinobenzonitril 22.
 — pyridin 632.
 — pyridincarbonsäure 676.
 Chloranilino-oxoindolenin 660.
 — phthalimid 388.
 — phthalsäureanil 668.
 Chloranthracendicarbonsäure-
 imid 425.
 Chloranthrachinonbenzol-
 acridon 444, 445, 446.
 — acridonchloranthrachino-
 nylimid 445.
 Chlor-anthrappyridon 467.
 — anthrappyridoncarbonsäure
 615.
 — benzaminoanthrappyridon
 675.
 — benzaminopyridanthron
 675.
 — benzoisatin 414.
 — benzoisatinchlornaphthyl-
 imid 414.
 — benzoylenacridincarbon-
 säure 584.
 — benzoylencarbostyryl 467.
 — benzoylencinolin 324.
 — benzoylindol 124.
 — benzoyltetrahydrochinolin
 98.
 Chlorbisdimethylamino-benz-
 hydrylindolenin 664.
 — phenyloxindol 663.
 Chlor-bisphenyliminoäthyl-
 pyridiniumhydroxyd 77.
 — bistolyliminoäthylpyri-
 diniumhydroxyd 77.
 Chlorbrom-anilinophthalimid
 389.
 — benzoisatin 414.
 — indoxylsäuremethylester
 552.
 — isatin 360, 361.
 — isatinoxim 361.
 — isatinphenylhydrazon 361.
 — methylanthrappyridon 424.
 — oxoindolenin 296.
 — oxychinolin 222.
 — phenylphthalimid 365.
 — phenylphthalylhydrazin
 389.
 — pyridin 81.
 Chlorcamphersäure-bromimid
 345.
 — imid 345.
 — methylimid 345.
 Chlor-carbazol 167.
 — carbostyryl 219.
 — chinaldin 150.
 — chinolin 140.
 — chinolincarbonsäure 510.
 — chinolinhydroxymethylat
 140.
 Chlor-chlornaphthylimino-
 benzoxindoxyl 414.
 — chlorpropyloxypropyl-
 pyridiniumhydroxyd 77.
 — cöramidonin 326.
 — cöramidonincarbonsäure
 584.
 — diacetyldihydrokollidin
 347.
 — diacetylkollidin 347.
 — diäthylchinolin 157.
 — dibromanilinophthalimid
 389.
 — dibromoxoindolenin 296.
 — dibromphenylphthalyl-
 hydrazin 389.
 — dihydrokollidindicarbon-
 säurediäthylester 530.
 — dihydroscopolin 237.
 — dimethylchinolin 153, 155.
 — dinitrophenylisochinoli-
 niumhydroxyd 145.
 Chlordinitrophenyloxy- s.
 Oxychlordinitrophenyl-.
 Chlor-dinitrophenylpiperidin
 8.
 — dioxoaminopyrrolin 433.
 — dioxoiminopyrrolidin 433.
 — dioxotetrahydronaphtho-
 acridin 428.
 — dioxytropan 237.
 — diphenylpyrrol 148.
 — dithiocamphersäureimid
 345.
 — essigsäurepiperidid 15.
 — hydrazinopyridincarbon-
 säurehydrazid 691.
 — iminobernsteinsäureimid
 433.
 — indol 124.
 — isatin 357, 358.
 — isatinanil 358.
 — isatinchloranil 358.
 — isochinolin 148.
 — isopropylphthalimid 363.
 — jodchinolin 141.
 — jodoxychinolin 222.
 — kairolin 98.
 — kollidindicarbonsäure-
 diäthylester 537.
 — lepidin 150.
 — methoxyisatin 471.
 — methoxypropylpyrrol 39.
 Chlormethyl-äthoxychinolyl-
 keton 461.
 — äthylchinolin 156.
 — äthylpyridin 87.
 — anthrappyridon 424, 468.
 — benzoylencarbostyryl 468.
 — chinolin 150, 151, 152.
 — dihydrokollidindicarbon-
 säurediäthylester 530.
 — indol 127.
 — indolarsonsäure 704.
 — indolylarsonsäure 704.

- Chlormethyl-isatin 401, 402, 403.
 — isatinchloranil 358.
 — isatinchlormethylanil 403.
 — naphthylphthalimid 368.
 — oxymethyltetrahydrochinolin 208.
 — phenylhydrazonoaminoacetaminodimethylpyrroldicarbonsäurediäthylester 528.
 — pyridin 84.
 — pyrrolketon 280.
 — tetrahydrochinolin 98.
 Chlornaphthalin-dibromindolindigo 427.
 — indolindigo 427.
 Chlornitro-acridin 172.
 — benzoyltetrahydrochinolin 98.
 — carbazol 168.
 — chinolin 141, 142.
 — oxoindolenin 296.
 — pyridin 82.
 Chlornitroso-nitrotetrahydrochinolin 98.
 — tetrahydrochinolin 98.
 Chlornitrotetrahydrochinolin 98.
 Chloroxo-anilinoindolenin 660.
 — benzoindolenin 312.
 — indolenin 296.
 Chloroxy-anilincarbazol 642, 643.
 — chinolin 219, 221, 222.
 — chinolincarbonsäurenitril 554.
 — cyanchinolin 554.
 — dioxotetrahydronaphthoacridin 475.
 — propylphthalimid 369.
 — propylpyrrol 39.
 Chlorphenyl-äthylphthalimid 366.
 — benzoyleindol 326.
 — camphersäureimid 343.
 — chinolinhydroxymethylat 176.
 Chlorphenyldioxo- s. Dioxochlorphenyl-.
 Chlorphenyl-maleinsäureanil 406.
 — phthalylhydrazin 388.
 — pyridiniumhydroxyd 72.
 — pyridyläthan 158.
 Chlorphthalimid 388.
 Chlorphthalimido-aceton 372.
 — acetylmalonsäurediäthylester 381.
 — dimethylacetophenon 373.
 Chlorphthalsäureimid 391.
 Chlorphthalyl-acridan 428.
 — acridon 444, 445, 446.
 Chlor-phthalylidihydroacridin 428.
 — picolinsäure 503.
 — piperidin 24.
 Chlorpropylmethyl- s. Methylchlorpropyl-.
 Chlor-propylphthalimid 363.
 — pyridin 80.
 — pyridincarbonsäure 503.
 — pyrrol 41.
 — succinimid 331.
 — tetrahydrochinolin 94, 97.
 — tetramethylpyridin 88.
 — tolylanthracyridon 424.
 — tribromphenylpyridiniumhydroxyd 72.
 Chlortriphenyl-acetylpyrrol 323.
 — cinnamoylpyrrol 327.
 — pyrrol 177.
 Chrysanilin 651.
 Chrysanisäure 460.
 Cincholoipon-äthylester 487.
 — hydrazid 487.
 Cinchomeronsäure 534.
 Cinchomeronsäure-betain 534.
 — hydrazid 534.
 Cinchoninsäure 510.
 Cinchoninsäure-äthylester 510.
 — amid 510.
 — ohlorid 510.
 — hydroxymethylat 511.
 — methylbetain, Ammoniumbase 511.
 — nitril 510.
 — nitrilhydroxymethylat 511.
 Cinchophen 518.
 Cinnamal-acetylphenylisoindolin 93.
 — aminocarbazol 166.
 — aminonaphthalimid 417.
 Cinnamalmethoxy- s. Methyloxycinnamal-.
 Cinnamenyl- s. Styryl-.
 Cinnamoyl-indolizin 322.
 — phenylisoindolin 93.
 — piperidin 16.
 — pyrrocolin 322.
 — pyrrol 310.
 Cinnamylden- s. Cinnamal-.
 Citracon-anil 337.
 — imid 337.
 Citraconsäure-imid 337.
 — naphthalylhydrazid 418.
 Citraconyl-brommethylphenylhydrazin 338.
 — dibromphenylhydrazin 338.
 — dichlorphenylhydrazin 338.
 — naphthalylhydrazin 418.
 Cocain 547, 548.
 Cöramidonincarbonsäure 584.
 Conhydrin 191.
 Conhydrinon 265, 266.
 Conhydrinonhydrazon 265.
 Coniin 30, 31.
 Coniinoäthylbenzylconiumhydroxyd 31.
 Coralydin 256, 257.
 Corydalin 257.
 Corydalinsulfonsäure 621.
 Corydin 255.
 Corydinhydroxymethylat 255.
 Corytuberin 254.
 Corytuberin-dimethyläther 255.
 — dimethylätherhydroxymethylat 256.
 Cyanacetamino- s. Acetaminocyan-.
 Cyanacetonyl- s. Acetoncylcyan-.
 Cyan-acridiniumorange 680.
 — äthylpiperidin 487.
 — anthrachinonylaminomethylanthracyridon 670.
 — benzylchinolyketon 583.
 — benzylpyridiniumhydroxyd 78.
 — chinaldin 512.
 — chinolin 509, 510, 511.
 Cyandimethyl- s. Dimethylcyan-.
 Cyan-indol 507.
 — indolin 90.
 — indolincarbonsäure 537.
 — indolincarbonsäureamid 537.
 — isochinolin 511.
 — isoindolin 93.
 — isopelletierin 267.
 — kollidindicarbonsäurediäthylester 543.
 — norcocain 548.
 — nortropan 34.
 — phenylacetylchinolin 583.
 — phenylphthalimid 378.
 — phenylsuccinimid 330.
 — picolinsäure 532.
 Cyanpropyl- s. Propylecyan-.
 Cyan-pyridincarbonsäure 532.
 — trimethylendioxinol 612.
 — tryptaflavin 680.
 Cyclohexan-biscyanessigsäureimid 601.
 — dicarbonsäureimid 342.
 — diessigsäureimid 342.
 — dimalonsäureimid 600.
 Cyclohexylcyclobutanolondicarbonsäureanil 477.
 Cyclopentan-biscyanessigsäureimid 600.
 — diessigsäureimid 342.
 — dimalonsäureimid, Diamid u. Dinitril 600.
 Cyclopropylphthalimid 364.
 Cymolidolindolignon 420.
 Cytisolidin 113, 154.
 Cytisolin 225.

D.

- Dehydro-coralysin 261.
 — corydalin 261.
 — corydalinsulfonsäure 622.
 — norcoralydin 260.
 — phenylaminoacridon 419.
 Dekahydro-atophan 509.
 — chinaldin 36.
 — chinaldincarbonsäureanilid 36.
 — chinolin 35.
 Desylphthalimid 374.
 Di- s. a. Bis-
 Diacetoxy-anilinopyridon 469.
 — benzocarbazol 247.
 — diphenylbenzylpyridin 248.
 Diacetyl-aminoindol 290.
 — aminosuccinimid 331.
 — apomorphin 247.
 — apomorphinhydroxy-
 methylat 247.
 — corytuberin 255.
 — indol 300.
 — indolizin 409.
 Diacetylmethyl- s. Methyl-
 diacetyl-
 Diacetyl-methylenindoxyl 438.
 — pelletierin 269.
 — pyrrocolin 409.
 — pyrrol 39.
 — succinylhydrazin 331.
 Diäthoxyessigsäurepiperidid 19.
 Diäthylallyl-dihydroisochino-
 liniumhydroxyd 131.
 — tetrahydroisocholinium-
 hydroxyd 114.
 Diäthylaminomethyläthoxy-
 chinolyl-carbinol 657.
 — keton 674.
 Diäthylbenzoylenpyrrolon 413.
 Diäthylbenzoylen-pyrrolon-
 carbonsäureäthylester 592.
 — methylester 592.
 Diäthyl-benzylidihydroiso-
 chinoliniumhydroxyd 131.
 — benzyltetrahydroisochino-
 liniumhydroxyd 114.
 — carbostyrl 226.
 — carboxyphenylpyrrolon 578.
 — chinolin 157.
 — chinolylcarbinol 227.
 — dihydroisochinolin 130.
 — glutarsäureanil 336.
 — ketenchinolin 414.
 — malonsäureaminodiphe-
 nylylimid 335.
 Diäthyl-phenyltartrimid 476.
 — piperidin 29.
 — pyrrol 46.
 — pyroldicarbonsäure-
 diäthylester 531.
 — tartranil 476.
 — tetrahydroisochinolin 114.
 Diallylpyrrol 104.
 Diamine 646.
 — Azoderivate 701.
 Diamino-acridin 649.
 — acridincarbonsäurenitril-
 hydroxymethylat 680.
 — acridinhydroxymethylat 650.
 — äthylcarbazol 648.
 — benzocarbazol, Triacetyl-
 derivat 651.
 — benzoessäurepiperidino-
 äthylester 10.
 — benzolazopyridin 701.
 — benzophenondicarbon-
 säure, Lactam 684.
 — benzoylbenzoessäure, Lac-
 tam 669.
 — carbazol 648.
 — chinolin 648.
 — chinolon 661.
 — dimethylacridin 650.
 — dimethylcarbazol 649.
 — dioxyadipinsäuredicarbon-
 säure, Lactam 685.
 — diphenylcarbrazim 665.
 — diphenyldihydroacridin 651, 652.
 — iminodiphenyldihydro-
 acridin 665.
 — isonicotinsäure 676.
 Diaminomethyl-acridinium-
 hydroxyd 650.
 — acridon 662.
 — benzoylbenzoessäure, Lac-
 tam 669.
 — cyanacridiniumhydroxyd 680.
 — cyandihydroacridin 680.
 — dihydroacridincarbon-
 säurenitril 680.
 Diamino-oxychinolin 653.
 — phenylacridin s. Amino-
 aminophenylacridin.
 — pyridin 646, 647, 648.
 — pyridincarbonsäure 676.
 Dianisal-methylpicolid 479.
 — picolid 479.
 Dianthracenacridin 187.
 Dianthrachinonacridon 451,
 452.
 Diazo-oxindol 354.
 — verbindungen 702.
 Dibenzal-methylpicolid 431.
 — phenylpicolid 432.
 — picolid 430.
 Dibenzo-acridin 184.
 — carbazol 183.
 — pyridin 171.
 — pyrrol 162.
 Dibenzoyl-apomorphin 247.
 — corytuberin 255.
 Dibenzoylenindol 430.
 Dibenzoyl-pyridin 427.
 — triacetonalamin 195.
 Dibenzyl-äthylenbispiperidi-
 niumhydroxyd 20.
 — chinolylcarbinol 236.
 — isoindoliniumhydroxyd 91.
 — piperidiniumhydroxyd 8.
 Dibiphenylentetrazen 167.
 Dibrom-acetaminopyridin 631.
 — äthoxymethylphenyl-
 dihydroacridin 234.
 — äthylphthalimid 371.
 — aminopyridin 631.
 — anilinoctraconimid 338.
 — anilinooxindolenin 660.
 — anilinophthalimid 389.
 — anthrachinonbenzolacri-
 don 446.
 — benzaminopyridin 631.
 — benzoisatin 414.
 — bisdimethylaminophenyl-
 oxindol 664.
 — carbazol 167.
 — diaminoadipinsäuredicar-
 bonsäure, Lactam 685.
 — dihydrochinaldin, dimeres 149.
 — dimethyleyandihydro-
 acridin 516.
 — dimethyldihydroacridin-
 carbonsäurenitril 516.
 — dimethyltetramsäure 333.
 — dinitrocarbazol 168.
 Dibromdioxodimethyl-carb-
 äthoxybenzoylpyrrolidin 334.
 — carbomethoxybenzoylpyr-
 rolidin 333.
 — pyrrolidin 333.
 Dibrom-dioxomethyläthyl-
 carbomethoxybenzoyl-
 pyrrolidin 335.
 — dioxopentamethylen-
 dieyanpiperidin 601.
 — diphenylchinolincarbon-
 säure 524.
 — diphenylcinchoninsäure 524.
 — isatin 361.
 Dibromisatin-aminoanil 362.
 — anil 361.
 — chlorid 296.
 — naphthylimid 361, 362.
 — oxim 362.
 — phenylhydrazon 362.

- Dibrom-isopropenylphthalimid 364.
 — isopropylphthalimid 371.
 — maleinsäureimid 337.
 Dibrommethyl-anilino-phthalimid 390.
 — chinolin 151.
 — isatin 362.
 — phenylecandihydroacridin 522.
 — phenylidihydroacridin=carbonsäurenitril 522.
 — phenylphthalylhydrazin 390.
 — pyridon 279.
 — pyrroldicarbonsäure=dimethylester 526.
 Dibrom-nitrocarbazol 168.
 — oxoanilinindolenin 660.
 Dibromoxy-chinolin 222.
 — chinolincarbonsäure 555.
 — cinchoninsäure 555.
 — indolylhydrozimtsäure, Lactam 466.
 — methylphenylidihydroacridin 183.
 — pyridin 202.
 Dibromphenyl-acridinhydr=oxymethylat 183.
 — citraconylhydrazin 338.
 — oxyindolylpropionsäure 558.
 — phthalimid 365.
 — phthalylhydrazin 389.
 Dibromphthalimido-acetessig=säureäthylester 380.
 — aceton 371.
 — butan 371.
 Dibrom-phthalsäureimid 393.
 — phthalylacridon 444, 446.
 — piperidon 262.
 — propylphthalimid 371.
 — pyridin 81.
 — pyridon 202.
 — salicylaminopyridin 631.
 — tetrahydroacridin 159.
 — tetrahydroacridincarbon=säure 514.
 Dicarbäthoxyaminoindol 291.
 Dicarbazyldiimid 167.
 Dicarbonssäuren 524.
 — Aminoderivate 683.
 Dicarboxy-äthyllutidinium=hydroxyd, Betain 85.
 — äthylpicoliniumhydroxyd, Betain 84, 85.
 — äthylpyridiniumhydroxyd, Betain 79.
 — vinylpyridiniumhydroxyd 79; Betain 79.
 Dichinolin 138.
 Dichinonylindolizin 449.
 Dichinonyl-pyrindol 449.
 — pyrocolin 449.
 Dichloramino-picolinsäure 675.
 — pyridin 632.
 — pyridincarbonsäure 675.
 Dichloranilino-citraconimid 338.
 — dimethylpyrroldicarbon=säurediäthylester 528.
 — phthalimid 388.
 Dichlor-anthracendicarbon=säureimid 425.
 — benzoisatin 414.
 — bisacetaminoäthyl=carbazol 648, 649.
 — bisacetaminocarbazol 648, 649.
 — bisdimethylaminophenyl=oxindol 663.
 — bromanilinophthalimid 389.
 — brommethyloxindol 291.
 — bromphenylphthalyl=hydrazin 389.
 — carbäthoxyaminopyridin 632.
 — carbazol 167.
 — chinolincarbonsäurenitril 510.
 — cöramidonin 326.
 — cyanchinolin 510.
 — dianilinophthalsäureanil 668.
 — dibromphthalsäureimid 393.
 — diiodphthalsäureanil 396.
 — dimethoxy-pyridin 238.
 — dimethylchinolin 155.
 — dinitrocarbazol 168.
 Dichlordioxy-dimethyl=carbäthoxybenzoyl=pyrrolidin 333.
 — dimethylcarbomethoxy=benzoylpyrrolidin 333.
 — tetrahydronaphtho=acridin 428.
 Dichlor-dioxy-pyridin 238.
 — dipiperidinochinon 21.
 — indoxylsäure 552.
 — isatin 358, 359.
 — isatinoxim 358, 359.
 — isatinphenylhydrazon 359.
 — isonicotinsäure 505.
 Dichlormethyl-äthylpyridin 87.
 — chinolin 151.
 — indol 127.
 — oxindol 291.
 — pyridon 278.
 Dichlornitro-carbazol 168.
 — chinolin 142.
 Dichlorodipyridinplatin 66.
 Dichlorotetrapyridinkobalt=salze 65.
 Dichloroxy-chinolin 222.
 — methoxy-pyridin 238.
 — picolinsäure 549.
 — pyridin 203.
 — pyridincarbonsäure 549.
 Dichlorphenylcitraconyl=hydrazin 338.
 Dichlorphenylhydrazono-piperidinoessigsäure=äthylester 16.
 — piperidinoessigsäureamid 16.
 — toluidinoacetamino=dimethylpyrroldicarbon=säurediäthylester 528.
 Dichlor-phenyloxindol 291.
 — phenylphthalimid 365.
 — phenylphthalylhydrazin 388.
 — phthalsäureanil 391.
 — propylphthalimid 363.
 — pyridin 80.
 — pyridincarbonsäure 505.
 — pyridon 203.
 — pyridoncarbon säure 549.
 — pyridylurethan 632.
 — pyrroldialdehyd 346.
 — pyrroldicarbonsäure 526.
 — triphenylpyrrol 177.
 Dicinnamylpicolid 431.
 Dicinnamoyl-indolizin 430.
 — pyrocolin 430.
 Dicyandihydro-benzo=chinolin 515.
 — kollidin 530.
 Difluorotetrapyridinchrom=salze 62.
 Dihydro-acridin 169.
 — arecaidin 486.
 — arecaidinhydroxy=methylat 486.
 — arecolinhydroxymethylat 486.
 — benzoacridin 180.
 — benzochinolinindicarbon=säuredinitril 515.
 — carbostyryl 293.
 — chinaldin, dimeres 149.
 — guvacin 485.
 — indol 89.
 — indoloanthron 324.
 — isochinaldinsäurephen=äthylamid 507.
 — isochinolin 125.
 — isochinolincarbonsäure=phenäthylamid 507.
 — isoindol 90.
 Dihydrokollidindicarbon=säure-diäthylester 529.
 — diäthylestermagnesium=jodid 530.

Dihydro-lutidindicarbon-
 säurediäthylester 529.
 — metanicotin 633.
 — papaverin 253.
 — pyranthridin 187.
 — ricinin 606.
 — ricininsäure 584.
 — scopolin 237.
 — skatol 103.
 Dihydroxylamindipyridin-
 platinsalze 66.
 Diiminooximinotetrahydro-
 pyridin 434.
 Diindolyl-äther 213.
 — sulfid 214.
 — sulfoxid 214.
 Diisatinsäure 609.
 Diisoamylisindolinium-
 hydroxyd 91.
 Diisindolinyldimethyl-
 diphenylmethan 93.
 — diphenylmethan 93.
 — triphenylmethan 94.
 Diisonitroso-triacetonamin
 434.
 — vinylacetatonamin 433.
 — vinylacetonnitrosamin
 433.
 Diisopropylpiperidondi-
 carbonsäurediäthylester
 593.
 Dijod-acridin 172.
 — chinolin 141.
 — dimethylpyridon 204.
 — maleinsäureanil 337.
 — maleinylphenylhydrazin
 337.
 — oxydimethylpyridin 204.
 — phthalsäureanil 395.
 — pyrrocolin 120.
 Dimethoxy-benzalamino-
 naphthalimid 417.
 — benzylldihydroisochinolin
 245.
 — carbomethoxybenzalnitro-
 benzoyltetrahydroisochi-
 nolin 564.
 — carboxybenzal-tetrahydro-
 isochinolin, Lactam 472.
 — diacetoxyaporphin 255.
 Dimethoxydibenzoyloxy-
 aporphin 255.
 — methylbenzoylaminoäthyl-
 phenanthren 254 Anm.
 Dimethoxydimethoxy-ben-
 zoylisochinolinhydroxy-
 methylat 481.
 — benzylisochinolin 257.
 — tetrahydroisochinolin 252.
 Dimethoxy-isocarbostyrl-
 carbonsäure 566.
 — isochinolin 243.

Dimethoxyisochinolinincarbon-
 säure 563.
 Dimethoxymethyl-amino-
 äthylbenzaldehyd 241,
 242.
 — benzyltetrahydroisochino-
 lin 245.
 — dihydroisochinolin 242.
 — dihydroisochinolinium-
 hydroxyd 241, 242.
 — dimethoxybenzyltetra-
 hydroisochinolin 252.
 — isocarbostyrl 471.
 — isochinoliniumhydroxyd
 243.
 — isochinolin 471.
 — isovanillyltetrahydroiso-
 chinolin 252.
 — oxymethoxybenzyltetra-
 hydroisochinolin 252.
 — phenacylphthalimid 375.
 — phthalimidin 470.
 — phthalimidincarbonsäure
 615.
 — tetrahydroisochinolin 239.
 — veratryltetrahydroiso-
 chinolin 252.
 Dimethoxy-nitrodimethoxy-
 benzylisochinolin 258.
 — oxoäthyltetrahydroiso-
 chinolin 471.
 — oxomethyltetrahydroiso-
 chinolin 470.
 — oxopropyltetrahydroiso-
 chinolin 471.
 — oxydimethoxybenzyliso-
 chinolin 259.
 Dimethoxy-phenacyl-chinoli-
 niumhydroxyd 140.
 — phthalimid 375.
 — pyridiniumhydroxyd 77.
 Dimethoxyphenyläthylpyridi-
 niumhydroxyd 76.
 Dimethoxyphthalimido-aceto-
 phenon 375.
 — caprophenon 375.
 — methylacetophenon 375.
 — propiophenon 375.
 Dimethoxyphthalsäure-imid
 477, 478.
 — methylimid 478.
 Dimethoxy-trioxomethyl-
 tetrahydroisochinolin 480.
 — veratroylisochinolinium-
 hydroxyd 243.
 — veratrylisochinolin 257.
 — veratryltetrahydroisochi-
 nolin 252.
 Dimethylacetyl-carboxyben-
 zoylpyrrol 592.
 — dioxindol 458.
 — piperidin 270.
 — pyrrol 283, 284, 285.

Dimethylacetyl-pyrrolcarbon-
 säure 574.
 — pyrrolcarbonsäureäthyl-
 ester 496, 574.
 — pyrroylbenzoesäure 592.
 Dimethyl-acridin 174.
 — acridiniumhydroxyd 173.
 Dimethyläthyl-acetylpyrrol
 286.
 — carboxybenzoylpyrrol 579.
 — cinnamoylpyrrol 311.
 — phenylpyrrolon 303, 304.
 — piperidin 32.
 — propionylpyrrol 286.
 — pyrrol 42, 44, 46, 47, 48, 49.
 — pyrrol, dimeres 48.
 Dimethyläthylpyrrol-carbon-
 säure 496, 497, 501.
 — carbonsäureäthylester 501.
 — dicarbonsäurediäthylester
 528.
 Dimethyläthyl-pyrrolidin 32,
 33.
 — pyrrolidincarbonsäure-
 naphthylamid 32, 33.
 — pyrrolidiniumhydroxyd
 26, 27.
 — pyrrolidon 273.
 — pyrroylbenzoesäure 579.
 — tetramethylenimin 32, 33.
 Dimethylaminoanilino-
 indoxyl 659.
 — oxindolenin 660.
 — tetraphenylpropionsäure,
 Lactam 327.
 Dimethylamino-bisxylylen-
 aminotriphenylmethan
 94.
 — cinnamoylphenylisindolin
 94.
 — diisindolinyltriphenyl-
 methan 94.
 — dimethylaminophenyl-
 acridin 651.
 — dinitronaphthyldihydro-
 isochinolin 636.
 — isopropylbenzylphenyl-
 piperidin 21.
 — methyläthoxychinolyl-
 keton 674.
 — methylpyridin 633.
 — oxypropylindol 653.
 Dimethylaminophenyl-benzo-
 chinolincarbonsäure 683.
 — benzocinchoninsäure 683.
 — benzoylendihydroisochino-
 lin 664.
 — cinchoninsäure 682.
 — dihydrobenzochinolincar-
 bonsäure 683.
 — dihydrobenzocinchonin-
 säure 683.

Di- siehe auch Bis-

- Dimethylaminophenyl-
 dihydronaphthocin-
 choninsäure 683.
 — imesatin 353.
 — naphthochinchoninsäure
 683.
 Dimethylamino-piperidino-
 isopropyl-diphenylmethan
 21.
 — pyridin 629.
 Dimethyl-anilinisatin 663.
 — benzaltetransäure 411.
 — benzoylenpyrrolidon 411.
 — benzoylenpyrrolon 412.
 Dimethylbenzoylenpyrrolon-
 carbonsäure-äthylester
 591.
 — amid 591.
 — methylester 591.
 — nitril 592.
 Dimethylbenzoyl-picolinsäure
 579.
 — piperidin 29.
 — pyridin 311.
 — pyridincarbonsäure 579.
 — pyrrol 309.
 — tetrahydrochinolin 111,
 112, 113.
 Dimethyl-benzyl-dihydro-
 pyridindicarbonsäure-
 diäthylester 539.
 — bernsteinsäureanil 334.
 — bernsteinsäureimid 334.
 — bisoxomethylindolyläthyl-
 ammoniumhydroxyd 661.
 — carbäthoxybenzoyltetram-
 säure 333.
 — carbomethoxybenzoyl-
 tetransäure 332.
 — carbostyryl 225, 299.
 — carboxyphenylpyrrolon
 577.
 — chinolin 153, 154.
 — chinolincarbonsäure 513.
 — chinolon 299, 301.
 — chinonylindol 419, 420.
 — ohloracetylphenylphthal-
 imid 373.
 Dimethylchlormethyl-ben-
 zoylnitrobenzoyldihydro-
 pyridin 426.
 — diacetyldihidropyrudin
 347.
 — diacetylpyridin 347.
 — dibenzoyldihidropyrudin
 426.
 — dihidropyrindicarb-
 säurediäthylester 530.
 — pyridindicarbonsäure-
 diäthylester 537.
 Dimethyl-cinchomeronensäure
 535.
 — cinnamoylpyrrol 311.
 Dimethyleyan-benzoylenpyr-
 rolon 592.
 — chinolin 513.
 — dihydroacridin 516.
 — pyrroldicarbonsäure-
 diäthylester 528.
 Dimethylecyclo-hexanbiscyan-
 essigsäureimid 602.
 — hexandimalonsäureimid,
 Dinitril 602.
 — hexennitrolpiperidin 13.
 — propandicarbonsäureanil
 341.
 Dimethyl-diacetyldioxindol-
 carbonsäure-äthylester
 611.
 — methylester 611.
 Dimethyl-diacetylpyrrol 347.
 Dimethyl-diäthyl-acetylpyrrol
 53.
 — bernsteinsäureanil 336.
 — bernsteinsäureimid 336.
 — pyrrol 53.
 — pyrrolenin 52.
 Dimethyl-dicarbäthoxy-pyri-
 dylessigsäurenitril 543.
 — pyrrolharnstoff 528.
 Dimethyl-dichinonylpyrrol
 449.
 Dimethyl-dicyclopentan-
 dicarbonsäure-äthylimid
 599.
 — methylimid 599.
 Dimethyl-dicyanglutarsäure-
 äthylimid 596.
 — imid 596.
 — methylimid 596.
 Dimethyl-dihydro-acridin 169,
 170.
 — acridincarbonsäure 515.
 — acridincarbonsäurenitril
 516.
 — chinolin 128; dimeres 153,
 154, s. a. 128.
 — dinicotinsäurediäthylester
 529.
 — indol 110, 111.
 — isochinolin 129.
 — pyridindicarbonsäure-
 diäthylester 529.
 Dimethyl-diisopropylpyrro-
 lenin 53, 54.
 — dimethylindolinylpenta-
 dienyldenindolinium-
 hydroxyd 110, 111.
 — dimethyltetrahydrochino-
 lylpentadienyldenitetra-
 hydrochinoliniumhydr-
 oxyd 112.
 — dioxindol 457.
 — dioxindolcarbonsäure-
 äthylester 611.
 Dimethyldioxindol-carbon-
 säuremethylester 611.
 — methyläther 456.
 Dimethyl-diphenylchinolin-
 carbonsäure 524.
 — diphenylcinchoninsäure
 524.
 — formylindol 301.
 — formylpyrrol 43, 282.
 — glutaconsäureanil 339, 340.
 — glutaconsäureimid 339.
 — glutarsäureanil 334.
 — glutarsäureimid 334.
 — hexamethylendipiperidin-
 bishydroxymethylat 20.
 — homotetrahydrochinoli-
 niumhydroxyd 104.
 — indol 128, 130.
 — indolaldehyd 301.
 — indolcarbonsäure 509.
 — indolin 102, 104, 110, 111.
 — indoliniumhydroxyd 89.
 — indolizinhydroxymethylat
 129.
 — indolylchinon 420.
 — indolyltoluchinon 420.
 — isatin 403.
 — isatinoxim 404.
 — isatinphenylhydrazon 404.
 — isatintolylimid 402.
 — isobutylpiperidon 275.
 — isobutyltetrahydrochino-
 liniumhydroxyd 120.
 — isoindoliniumhydroxyd 90.
 Dimethylisopropyl-dihydro-
 dinicotinsäurediäthyl-
 ester 531.
 — dihidropyrindicarb-
 säurediäthylester 531.
 — piperidon 275.
 — pyrrol 43, 50.
 — pyrroldicarbonsäure 528.
 — tetrahydrochinolinium-
 hydroxyd 117.
 Dimethyljodmethyl-diacetyl-
 pyridin 347.
 — pyridindicarbonsäure-
 diäthylester 537.
 Dimethylketen-Acridin 423.
 — Benzochinolin 423.
 — Chinolin 413.
 — Isochinolin 414.
 — Naphthochinolin 423.
 Dimethyl-lävulinsäureamid
 453.
 — maleinsäureimid 339.
 — mercaptomethyl-dihydro-
 pyridindicarbonsäure-
 diäthylester 565.
 — methylbenzochinonylindol
 420.
 — methylenbenzindolin 170.

- Dimethyl-methylendihydro-
 benzindol 170.
 — nicotinsäureäthylester 505.
 — nitrooximinomethylpyri-
 dindicarbonsäurediäthyl-
 ester 543.
 — oxalyltetrahydrochinolin
 411.
 — oxindol 294.
 — oxoäthylpiperidin 270.
 — oxyäthylpiperidin 192; s.
 a. 193.
 — oxymethyltetrahydro-
 chinolin 209.
 — paviniumhydroxyd 253.
 — pentamethylenimin 29.
 — phenanthridin 174.
 Dimethylphenyl-acetylpyrrol
 309.
 — benzoylaminobutyralde-
 hyd 211.
 — chinolon 320.
 — cinnamoylpyrrol 324.
 — dihydropyridindicarbon-
 säurediäthylester 539.
 — dioxindolmethyläther 465.
 — iminodimethylphenyl-
 phthalimidin 367.
 — nitrosaminobernstein-
 säuredimethylanil 667.
 Dimethylphenylloxymethyl-
 s. Oxymethyldimethyl-
 phenyl.
 Dimethylphenyl-phthalimid
 367.
 — piperidonnitrophenylhydr-
 azon 295.
 — piperidonoxim 295.
 — pyridin 158.
 — pyridindicarbonsäuredi-
 äthylester 540.
 — pyridylketon 311.
 — pyrrol 152.
 — pyrrolcarbonsäure 496, 512.
 — pyrroldicarbonsäuredi-
 äthylester 528.
 — tartrimid 476.
 — tetrahydropyridin 133.
 — tolalpyridiniumhydroxyd
 158.
 Dimethyl-pipecoliniumhydr-
 oxyd 28.
 — piperidein 34.
 — piperidin 29.
 — piperidiniumhydroxyd 7.
 — piperidinthiocarbonsäure-
 anilid 30.
 — piperidylacetaldehyd 270.
 Dimethylpropenyl-dihydro-
 pyridindicarbonsäuredi-
 äthylester 537.
 — pyridindicarbonsäure 538.
 Dimethylpropylindolin 119.
 Dimethylpropyl-pyrrol 50.
 — pyrrolcarbonsäure 501.
 — tetrahydrochinolinium-
 hydroxyd 117.
 Dimethylpyridin 85, 86.
 Dimethylpyridin-carbonsäure-
 äthylester 505.
 — dicarbonsäure 535.
 — dicarbonsäureäthylester
 535, 536.
 — dicarbonsäureamid 536.
 — dicarbonsäurediäthylester
 536.
 — dicarbonsäurediamid 536.
 — tricarbonsäure 542.
 — tricarbonsäureäthylester
 543.
 — tricarbonsäureamid 543.
 — tricarbonsäurediäthylester
 543.
 Dimethyl-pyridon 204.
 — pyridoncarbonsäure 573.
 — pyridonphenylhydrazon
 281.
 — pyrrocolinhydroxymethyl-
 lat 129.
 — pyrrol 41, 42, 43; dimeres
 42.
 — pyrrolaldehyd 282.
 — pyrrolcarbonsäure 494,
 496; dimere 495.
 Dimethylpyrrolcarbonsäure-
 äthylester 494, 495, 496.
 — äthylesteressigsäure 529.
 — äthylesterpropionsäure
 530.
 — anhydrid 495.
 Dimethylpyrroldicarbonsäure
 526.
 Dimethylpyrroldicarbonsäure-
 äthylester 526, 527.
 — äthylesteranilid 527.
 — diäthylester 527.
 — methylesteräthylester 527;
 dimerer 527.
 Dimethyl-pyrroleninnoxid 43.
 — pyrrolidin 26, 27, 28.
 — pyrrolidiniumhydroxyd 3.
 — pyrrolin 34.
 — pyrrolincarbonsäureanilid
 34.
 Dimethylpyrrolylbrenz-
 traubensäure 590.
 — säureäthylester 590.
 — säureäthylesterphenyl-
 hydrazon 590.
 Dimethylpyrrol-essigsäure
 497.
 — propionsäure 499, 500.
 — propionsäureäthylester
 500.
 — propionsäuremethylester
 500.
 Dimethyl-stilbazol 169.
 — styrylpyridin 169.
 — tartranil 476.
 — tartrimid 476.
 Dimethyltetrahydro-acridin
 161.
 — chinaldiniumhydroxyd 105.
 — chinolin 109, 110, 111, 112,
 113; s. a. 105.
 — chinolincarbonsäure 506.
 — chinoliniumhydroxyd 96.
 — chinolylglyoxylsäure 575.
 — isochinoliniumhydroxyd
 99.
 — phenanthridin 161.
 — pyridin 33, 34.
 Dimethyl-tetramethylenimin
 28.
 — tetramsäure 332.
 — trimethylenimin 27.
 — trimethylenoxazolidin 263.
 Dimethyltryptophan-hydro-
 xymethylat 678; Anhy-
 drid 678.
 — methylbetain 678.
 — methylesterhydroxy-
 methylat 678.
 Dimethylvinylidihydropyridin-
 dicarbonsäurediäthyl-
 ester 537.
 Dinaphthalylhydrazin 418.
 Dinaphthoacridin 187.
 Dinicotinsäure 535.
 Dinitroacetamino-methoxy-
 phenylpiperidin 21.
 — piperidinoanisol 21.
 Dinitro-acridin 172.
 — äthoxyaminophenylpipe-
 ridin 21.
 — äthoxymethylidihydro-
 chinolin 215.
 — äthyltetrahydrochinolin
 99.
 Dinitroamino-äthoxyphenyl-
 piperidin 21.
 — chinolin 640.
 — phenylpyridiniumhydr-
 oxyd 79.
 — phthalimidodiphenyl 385.
 — piperidinophenetol 21.
 — pyridin 632.
 Dinitro-anilincarbazolsulfon-
 säure 686.
 — benzocarbazol 179.
 — benzylphthalimid 366.
 — bisdichlorphthalylbenzidin
 391.
 — bispiperidinomethyläthyl-
 lendiamin 13.
 — carbostyryl 220.
 — carbostyrylmethyläther
 220.

- Dinitro-chinolinhydroxy-
 methylat 142.
 — dimethylphenylpiperidin
 8.
 — diphenyldihydroacridin
 185.
 — diphthalimidodiphenyl 385.
 — diphthalylbenzidin 385.
 — disuccinylbenzidin 330,
 331.
 — isobutyloxymethyl dihy-
 drochinolin 215.
 — kairolin 99.
 Dinitromercaptophenyl-iso-
 chinoliniumhydroxyd
 147; Betain 147.
 — pyridiniumhydroxyd 76;
 Betain 76.
 Dinitromethoxy-acetamino-
 phenylpiperidin 21.
 — chinolin 220.
 — methyldihydrochinolin
 215.
 Dinitromethyl-chinolinium-
 hydroxyd 142.
 — phenylpiperidin 8.
 — pyridon 279.
 — tetrahydrochinolin 99.
 Dinitronaphthyl dimethyl-
 amino- s. Dimethylamino-
 dinitronaphthyl-.
 Dinitronaphthylisochinolini-
 umhydroxyd 146.
 Dinitronaphthyl oxy- s. Oxy-
 dinitronaphthyl-.
 Dinitro-naphthylpyridinium-
 hydroxyd 75.
 — oxychinolin 220.
 — oxymethyldihydrochinolin
 142.
 — oxyphenylisochinolinium-
 hydroxyd 147; Betain
 147.
 — phenäthylphthalimid 367.
 Dinitrophenoxylanilino-äthyl-
 carbazol 642.
 — carbazol 642.
 Dinitrophenylenbis-äthoxy-
 dihydroisochinolin 217.
 — isochinoliniumhydroxyd
 147.
 — methoxydihydroisochino-
 lin 217.
 — oxydihydroisochinolin 147.
 — pyridiniumhydroxyd 79.
 Dinitrophenylisochinolinium-
 hydroxyd 144.
 Dinitrophenyloxy- s. Oxydi-
 nitrophenyl-.
 Dinitro-phenylpiperidin 8.
 — phenylpyridiniumhydr-
 oxyd 73, 74.
 — phthalylbenzidin 385.
 Dinitrophthalylchinolon 474.
 Dinitropiperidin-benzolar-
 sonsäure 22.
 — phenol 11.
 — phenylarsonsäure 22.
 — phenylessigsäureäthylester
 18.
 — stilben 9.
 — toluol 8.
 — xylol 8.
 Dinitropyrococolin 121.
 Dinitrosodimethylcarboxy-
 phenylpyrrolon 578.
 Dinitro-styrylphenylpiperidin
 9.
 — tetrachlorphthalylbenzidin
 392.
 — toluolsulfaminochinolin
 639, 640.
 Dioximino-tetramethylpiperi-
 don 434.
 — trimethylpiperidon 433.
 Dioxindol 455.
 Dioxindolcarbonsäure-äthyl-
 ester 608.
 — carboxyanilid 609.
 Dioxoäthyl-benzylidicyan-
 piperidin 603.
 — benzylpiperidindicarbon-
 säuredinitril 603.
 — phenäthylidicyanpiperidin
 604.
 — phenäthylpiperidindicar-
 bonsäuredinitril 604.
 — phenylbenzoyltetrahydro-
 pyridin 440.
 — propylidicyanpiperidin 598.
 — propylpiperidindicarbon-
 säuredinitril 598.
 Dioxo-allylphenylbenzoyl-
 tetrahydropyridin 441.
 — aminomethylpyrrolin 433.
 — aminopyrrolidindicarbon-
 säuredihydrazid 595.
 — amylphenylbenzoyltetra-
 hydropyridin 440.
 — anilinophenylphenylhydr-
 azonobenzyltetrahydro-
 pyridin 442.
 — anilinophenylpyrrolin 432.
 — benzalaminopyrrolidin-
 dicarbonsäurebisbenzal-
 hydrazid 595.
 — benzoindolin 415.
 — benzoisindolin 416.
 — benzoylentetrahydro-
 chinolin 473.
 — bismethoxyphenylacetyl-
 pyrrolidin 478.
 — butylphenylbenzoyltetra-
 hydropyridin 440.
 — chlorphenyltetrahydro-
 chinolin 399.
 Dioxo-cyanpyrrolidinessig-
 säurenitril 595.
 — diäthylcarbäthoxybenzoyl-
 pyrrolidincarbonsäure-
 äthylester 587.
 — dibromoxoindolinyliden-
 tetrahydroanthracen 447.
 Dioxodihydro-anthrachinon-
 naphthalinacridon 482.
 — benzocarbazol 423.
 — naphthocarbazol 428.
 Dioxodimethyl-acetylpyrro-
 lidincarbonsäuremethyl-
 ester 585.
 — äthylidicyanpiperidin 596,
 597.
 — aminophenyltolylacetyl-
 pyrrolidin 671.
 — benzalpyrrolidin 411.
 Dioxodimethylbenzoylpyrro-
 lidincarbonsäure-äthyl-
 ester 585.
 — methylester 585.
 Dioxodimethylbenzoylpyrro-
 lin 438.
 Dioxodimethylcarbäthoxy-
 benzoyl-pyrrolidin 333.
 — pyrrolidincarbonsäure-
 äthylester 586.
 — pyrrolidincarbonsäure-
 methylester 585.
 Dioxodimethylcarbomethoxy-
 benzoyl-pyrrolidin 332.
 — pyrrolidincarbonsäure-
 äthylester 586.
 — pyrrolidincarbonsäure-
 methylester 585.
 Dioxodimethylcarboxyben-
 zoylpyrrolidincarbon-
 säure-äthylester 586.
 — methylester 585.
 Dioxodimethylcyan-piperidin
 586.
 — piperidincarbonsäure 596.
 — piperidincarbonsäureamid
 596.
 Dioxodimethyl-diäthylpyrro-
 lidin 336.
 — dicyanpiperidin 596.
 — diphenylhexahydroaza-
 phenanthren 430.
 — indolin 403.
 — pentamethylenpiperidin-
 dicarbonsäuredinitril 602.
 — piperidin 334.
 — piperidincarbonsäurenitril
 586.
 — piperidindicarbonsäure
 596.
 Dioxodimethylpiperidindicar-
 bonsäure-amidnitril 596.
 — dinitril 596.
 — nitril 596.

Dioxodimethyl-pyrrolidin 332, 334.
 — pyrrolin 339.
 — pyrrolbuttersäure 590.
 — tetrahydropyridin 339.
 Dioxodiphenyl-acetylpyrrolidin 436.
 — aminophenylbenzoyltetrahydropyridin 442.
 — benzoylpyrrolidin 439.
 — benzoyltetrahydropyridin 441.
 — pyrrolidincarbonsäure-äthylester 591.
 — pyrrolin 421.
 Dioxo-dipropyl-dicyanpiperidin 598.
 — dipropylpiperidindicarbon-säuredinitril 598.
 — heptylphenylbenzoyltetrahydropyridin 441.
 — hydrindylidenindoxyl 443.
 — iminomethylpyrrolidin 433.
 — iminopiperidin 656.
 — indolin 348.
 — indolincarbonsäure 591.
 — isoamylphenylbenzoyltetrahydropyridin 440.
 — isobutylphenylbenzoyltetrahydropyridin 440.
 — isoindolin 362.
 — isopropylidenaminopyrrolidindicarbon-säurebis-isopropylidenhydrazid 595.
 — isopropylphenylbenzoyltetrahydropyridin 440.
 Dioxomethoxyphenyl-methoxyphenylacetylpyrrolidin 478.
 — tolylacetylpyrrolidin 437.
 Dioxomethyläthylcarbäthoxybenzoyl-pyrrolidin 334.
 — pyrrolidincarbonsäure-äthylester 587.
 — pyrrolidincarbonsäuremethylester 587.
 Dioxomethyläthylcarbo-methoxybenzoyl-pyrrolidin 334.
 — pyrrolidincarbonsäure-äthylester 587.
 — pyrrolidincarbonsäuremethylester 587.
 Dioxomethyläthyl-carboxybenzoylpyrrolidincarbon-säuremethylester 586.
 — cyanpiperidincarbonsäureamid 597.
 — dicyanpiperidin 597.
 — piperidin 335.
 — piperidindicarbon-säureamidnitril 597.

Dioxomethyläthyl-piperidin-dicarbon-säuredinitril 597.
 — pyrrolin 340.
 — tetrahydropyridin 341.
 Dioxomethyl-aminodimethylpyrrolin 433.
 — benzoylentetrahydrochinolin 439.
 Dioxomethylbenzyl-dicyanpiperidin 603.
 — piperidindicarbon-säuredinitril 603.
 — tetrahydropyridin 410.
 Dioxomethylbutyl-dicyanpiperidin 597.
 — piperidindicarbon-säuredinitril 597.
 Dioxomethyl-cyanpiperidin 584.
 — cyantetrahydropyridin 587.
 — hexyldicyanpiperidin 598.
 — hexylpiperidindicarbon-säuredinitril 598.
 — iminodimethylpyrrolidin 433.
 — indolin 401, 402.
 Dioxomethylisobutyl-dicyanpiperidin 598.
 — piperidindicarbon-säuredinitril 598.
 Dioxomethylisohexyl-dicyanpiperidin 598.
 — piperidindicarbon-säuredinitril 598.
 Dioxomethylisoidolin 403.
 Dioxomethylisopropenyl-pentamethylen-dicyanpiperidin 603.
 — piperidindicarbon-säuredinitril 603.
 Dioxomethylisopropyl-dicyanpiperidin 597.
 — piperidindicarbon-säuredinitril 597.
 Dioxomethyl-methoxyäthylpyrrolin 469.
 — methyltrimethylenindolin 411.
 — nonyldicyanpiperidin 598.
 — nonylpiperidindicarbon-säuredinitril 598.
 Dioxomethylpentamethylen-cyanpiperidincarbon-säureamid 602.
 — dicyanpiperidin 601, 602.
 — piperidin 345, 346.
 Dioxomethylpentamethylen-piperidindicarbon-säureamidnitril 602.
 — diamid 601.
 — dinitril 601, 602.

Dioxomethylphenyl-acetylpyrrolidin 436.
 — acetyltetrahydropyridin 435.
 — aminoäthylidentetrahydropyridin 668.
 — benzaltetrahydropyridin 412.
 — benzoyltetrahydropyridin 440.
 — isopropyl-dicyanpiperidin 604.
 — isopropylpiperidindicarbon-säuredinitril 604.
 — piperidylessigsäureanilid 586.
 — tetrahydropyridin 338.
 Dioxomethyl-piperidin-carbonsäurenitril 584.
 — propylpyrrolin 341.
 — pyrrolidincarbon-säureamid 585.
 — pyrrolin 337.
 — pyrrolinylpropionsäure 589.
 Dioxomethyltetrahydrochinolin 399.
 — pyridin 337.
 — pyridincarbon-säurenitril 587.
 Dioxomethyltetramethylen-dicyanpiperidin 601.
 — piperidindicarbon-säuredinitril 601.
 Dioxomethyltrimethylenindolin 410.
 Dioxooximino-tetrahydrochinolin 435.
 — tetrahydropyridin 434.
 — trimethylen-tetrahydrochinolin 438.
 Dioxooxindolinyldidentetrahydroanthracen 446.
 Dioxopentamethylen-cyanpiperidincarbon-säureamid 600.
 — dicyanpiperidin 601.
 — piperidin 342.
 — piperidindicarbon-säure 600.
 — piperidindicarbon-säureamidnitril 600.
 — piperidindicarbon-säuredinitril 601.
 Dioxopentaphenylpiperidin-dicarbon-säuredimethylester 605.
 Dioxophenyl-acetylchinolylpyrrolidin 640.
 — äthoxyphenylacetylpyrrolidin 437.
 — benzoisoidolin 426.

- Dioxophenyl-benzoyltetra-
 hydropyridin 440.
 — benzylbenzoyltetrahydro-
 pyridin 441.
 — hydrazonophenyltetra-
 hydroisochinolin 436.
 — hydrazonotetrahydro-
 isochinolin 699.
 — iminophenylpyrrolidin
 432.
 — isopropylphenylpyrrolin
 423.
 Dioxophenylmethoxyphenyl-
 acetylpyrrolidin 437.
 — benzoylpyrrolidin 439.
 — pyrrolin 472.
 Dioxophenyl-naphthyl-
 benzoyltetrahydropyridin
 442.
 — nitrobenzylpyrrolidin-
 dicarbonsäurediäthyl-
 ester 603.
 — phenäthylbenzoyltetra-
 hydropyridin 441.
 — pyrrolidindicarbonsäure-
 diäthylester 568.
 — pyrrolin 405.
 — tetrahydrochinolin 399.
 — tetrahydropyridin 407.
 Dioxophenyltolyl-acetyl-
 pyrrolidin 437.
 — benzoylpyrrolidin 439.
 — benzoyltetrahydropyridin
 441.
 — pyrrolin 421.
 Dioxo-phthalaldehyddihydrobenzo-
 acridon 482.
 — piperidin 331.
 Dioxopropyl-benzylcyan-
 piperidin 604.
 — benzylpiperidindicarbon-
 säuredinitril 604.
 — phenylbenzoyltetrahydro-
 pyridin 440.
 Dioxo-pyrrolidin 328.
 — pyrrolidincarbonsäure-
 äthylesteressigsäureamid
 595.
 — pyrrolidylessigsäure 584.
 — pyrrolin 336.
 — tetraäthylpyrrolidin 336.
 — tetrahydrochinolin 398,
 399.
 — tetrahydroisochinolin 243.
 Dioxotetramethylen-dicyan-
 piperidin 600.
 — piperidin 342.
 — piperidindicarbonsäure-
 diamid 600.
 — piperidindicarbonsäure-
 dinitril 600.
 Dioxotetramethyl-hexahydro-
 azabenzophenanthren
 423.
 — pyrrolidin 335.
 Dioxo-tetraphenylhexahydro-
 azaphenanthren 432.
 — toluidinotolylpyrrolin 433.
 — tolylbenzoylentetrahydro-
 chinolin 439.
 — tolyliminotolylpyrrolidin
 433.
 — trimethyldicyanpiperidin
 596.
 — trimethylenindolin 408.
 — trimethylindolin 405.
 — trimethylpyrrolidin 335.
 — ureidophenylbenzoyl-
 tetrahydropyridin 442.
 Dioxoverbindungen 328.
 — Aminoderivate 666.
 Dioxy-acetaminochinolin 657.
 — acridin 245.
 — äthylaminoäthylbenzalde-
 hyd 242.
 — äthylidihydroisochinoli-
 niumhydroxyd 242.
 — aminoaporphin 658.
 — aminochinolin 657.
 — aminopyridin 656.
 — anilinopyridon 469.
 — aporphin 246.
 — benzylaminonaphthalimid
 417.
 — benzoacridon 473.
 — benzolazoisochinolin 699.
 — benzolazopyridin 698.
 — benzoylenchinolin 473.
 — benzoylenisochinolin 473.
 — benzylaminonaphthalimid
 417.
 — benzylidihydroisochinolin
 246.
 — carbazoldisulfonsäure 621.
 — chinolin 242.
 — chinolincarbonsäurenitril
 563.
 — cyanchinolin 563.
 — cyanpicolin 563.
 — diäthylaminophenyldiben-
 zoacridindisulfonsäure
 687.
 — diaminoadipinsäuredicar-
 bonsäure, Lactam 685.
 — dicyanpicolin 569.
 — dihydroisochinolinhydr-
 oxymethylat 240.
 — dimethoxyaporphin 254.
 — dimethylaminophenyldi-
 benzoacridindisulfonsäure
 686, 687.
 — dimethylchinolin 244.
 — dimethylpyridin 239.
 Dioxy-dinicotinsäure 569.
 — dinicotinsäurediäthylester
 569.
 — dioxoisindolin 478.
 — dioxybenzyltetrahydro-
 isochinolin 252.
 — diphenylbenzylpyridin
 248.
 — indol 240.
 — indolenin 240.
 — isochinolin 243.
 — lutidin 239.
 Dioxymethoxy-aporphin 251.
 — benzylaminonaphthalimid
 417.
 — phenäthylpyridin 250.
 — styrylpyridin 250.
 Dioxymethyläthyl-cyan-
 pyridin 563.
 — nicotinsäurenitril 563.
 — pyridin 239.
 — pyridincarbonsäurenitril
 563.
 Dioxymethylaminoäthylbenz-
 aldehyd 240.
 Dioxymethylbenzyl-cyan-
 pyridin 563.
 — nicotinsäurenitril 563.
 — pyridin 245.
 — pyridincarbonsäurenitril
 563.
 Dioxymethyl-chinolin 244.
 — crotonoxyloxytropan 249.
 — dihydroisochinolinium-
 hydroxyd 240.
 — pyridincarbonsäurenitril
 563.
 — pyridindicarbonsäure-
 dinitril 569.
 — tetrahydroisochinolin 239,
 240.
 Dioxy-naphthalinazopyridin
 698.
 — noraporphin (Bezifferung)
 246.
 Dioxyoxo-äthyltetrahydroiso-
 chinolin 470.
 — dihydrobenzoacridin 473.
 — dihydropyridin 469.
 — methyltetrahydroiso-
 chinolin 470.
 — propyltetrahydroiso-
 chinolin 471.
 Dioxyphenacyl-chinolinium-
 hydroxyd 140.
 — phthalimid 374.
 — pyridiniumhydroxyd 77.
 Dioxyphenyl-benzochinolin-
 carbonsäure 564.
 — benzocinchoninsäure 564.
 — benzoylpyridin 473.
 — dihydrodibenzocridin-
 tetrasulfonsäure 621.

Dioxyphenyl-naphthocin-
choninsäure 564.

— pyridin 244.

— pyrroldicarbonsäure-
diäthylester 568.

Dioxy-phthalimidoaceto-
phenon 374.

— phthalsäureanil 477.

— phthalsäureimid 478.

— picolinsäure 562.

— picolinsäureäthylester 562.

— piperidinoacetophenon 15.

Dioxypropyl-phthalimid 370.

— piperidin 12.

— pyrrol 40.

— pyrrolidin 4.

Dioxy-pyranthridin, Bisbrom-
benzoylderivat 248.

— pyridin 238.

Dioxy-pyridin-carbonsäure
562.

— carbonsäureäthylester
562.

— dicarbonsäure 569.

— dicarbonsäurediäthylester
569.

Dioxy-pyridon 469.

— tropan 237.

Dioxyverbindungen 237.

— Aminoderivate 656.

— Azoderivate 698.

— Sulfonsäuren 621.

Diphenyl-acetylcyanpyrrolon
560.

— acetyldihydroacridin 185.

— acetylpyrrolon 409.

— acridiniumhydroxyd 182.

— äthylenimin 169.

— aminodioxophenylbenzoyl-
tetrahydropyridin 442.

— aminoformylchinolinium-
hydroxyd 140.

Diphenylaminoformyloxy-
s. Oxydiphenylamino-
formyl.

Diphenyl-aminoformylpyri-
diniumhydroxyd 78.

— aminopyridin 629.

— anthrapyridin 186.

— benzochinolin 186.

— benzoylpyrrolon 422.

— benzylpiperidondicarbon-
säurediäthylester 594.

— bernsteinsäureanil 420.

— bernsteinsäuretolylimid
420.

— bisazodiaminopyridin 701.

— bisoxyphenylpyrrolon 475.

— carbazim 327.

— carbazin 184.

— chinolin 183.

— chinolincarbonsäure 523.

Diphenylchinolincarbonsäure-
acetonylester 523.

— amid 523.

— methylcarboxyphenylester
523.

— nitril 523.

Diphenyl-chinolon 326.

— cinchoninsäure 523.

— cyanchinolin 523.

— cyanpyrrolon 560, 582.

— cyanpyrrolonoxim 582.

— cyanpyrrolonphenylhydr-
azon 582.

— dihydroacridin 181, 184.

— dihydroacridyl 181.

Diphenylen-acetylhydrazin
167.

— bistetrachlorisindolin 94.

— bistetrachlorpyrrolidin 4.

— carbamidsäure 165.

— carbamidsäureäthylester
165.

— disuccinimid 330.

— glycin 166.

— hydrazin 166.

— imin 162.

Diphenyl-ketenchinolin 432.

— maleinsäureimid 421.

— malonsäureanil 419.

— oxyphenylphthalimidin
468.

— pentamethylenharnstoff
16.

— phthalimidindiäthylessig-
säure 325.

— phthalimidinmethyläthyl-
essigsäure 325.

— piperidondicarbonsäure-
diamid 594.

— pyridin 179.

— pyridon 233.

— pyridoncarbonäure 561.

— pyrrol 148.

Diphenylpyrroldicarbon-
säure-äthylester 540.

— diäthylester 540.

Diphenyl-pyrrolon 232, 298.

— pyrroloncarbonäureamid
560.

— pyrroloncarbonäurenitril
560, 582.

— pyrrolcarbinol 232.

— tolylpiperidon 315.

Diphtalimido-aceton 386.

— adipinsäure 386.

— äthan 384.

— dimethyldiphenyl 385.

— diphenyl 385.

— isopropylalkohol 386.

— naphthalin 385.

— propylbutan 384.

Diphtalyl-acridin 450.

— acridon 451, 452.

Diphtalyl-acridonanthro-
chinonylimid 451.

— benzidin 385.

— carbazol 450.

— dinitrobenzidin 385.

— naphthylendiamin 385.

— phenylendiamin 384.

— tetrabrombenzidin 385.

— tolidin 385.

Dipicolinsäure 534.

Dipiperidino-äthan 19.

— chinon 21.

— diimid 26.

— diphenylmethan 20.

— diphenylmethanbishydr-
oxymethylat 21.

— hexan 20.

— methan 12.

— propan 20.

Dipiperyltetrazon 26.

Dipropionylindol 302.

Dipropyl-allyltetrahydroiso-
chinoliniumhydroxyd
119.

— benzyltetrahydroisochino-
liniumhydroxyd 119.

— dicyanglutarinsäureimid 598.

— isoindoliniumhydroxyd 91.

— pentamethylenharnstoff
16.

— pyrrol 52.

— tetrahydroisochinolin 118.

Dipyridindiamminplatin-
salze 66.

Dipyridyl-amin 630.

— diimid 694.

— hydrazin 689.

Disuccinyl-benzidin 330.

— dinitrobenzidin 330, 331.

— tetrabrombenzidin 330.

Disulfonsäuren 618.

— Aminoderivate 686.

Dithio-campfersäureimid 345.

— phthalimid 398.

— phthalsäureimid 398.

Dixanthyl-indol 123.

— pyrrol 39.

Dixylenammoniumhydr-
oxyd 93.

E.

Echinopsin 296.

Ekgonidin 498.

Ekgonidinäthylester 498.

Ekgonin 547.

Ekkain 498.

Ekkainhydroxymethylat 499.

Essigsäure- s. a. Acet-, Acetyl-

Essigsäuredimethylpyrrol-
carbonsäureanhydrid 495.

Essigsäure-piperidid 15.
 — piperididoxim 15.
 — piperidinomethylbenzyl-
 ester 12.
 — tropylester 197.
 Eugenolkohlensäurepiperi-
 dinoäthylester 9.

F.

Fenchocamphersäureimid 342.
 Fluorpyridin 80.
 Formaminonaphthalimid 418.
 Formyl-acridin 317.
 — chinolin 305, 306.
 Formyldimethyl- s. Dimethyl-
 formyl-
 Formyl-indol 124, 298.
 — indoxyl 459.
 Formylmethyl- s. Methyl-
 formyl-
 Formyl-oxindol 399.
 — phenylphthalimid 372.
 — piperidin 15.
 — pyridin 287, 288.
 — pyrrol 40, 279.

G.

Galipin 251.
 Glaucin 254.
 Glaucinhydroxymethylat 254.
 Glutacondialdehydchlortri-
 bromanil 73.
 Glutaminsäure, Lactam 570,
 571.
 Glutar-anil 331.
 — imid 331.
 — säureimid 331.
 Glutazin 656.
 Glycyltryptophan 678.
 Guvacin 489.
 Guvacin-äthylester 489.
 — methylester 489.
 Guvacolin 489.

H.

Hämatinsäure, zweibasische
 (= Imid der dreibasi-
 schen) 589.
 Hämo-pyrrol 46.
 — pyrrol a 44.
 — pyrrol b 46.
 — pyrrol d 51.
 — pyrrol e 48.
 — pyrrol g 51 Anm.
 — pyrrolcarbonsäure 499.
 — pyrrolidin 32.
 Harnindican 213.
 Helindonblau 3 GN 446.
 Hemipinimid 477.

Hemipinsäureimid 477.
 Heptylbenzo-chinolincarbonsäure 517.
 — cinchoninsäure 517.
 Heptyldioxo- s. Dioxoheptyl-
 Heteroklasse 1 N 3.
 Hexaacetato-diaquotripyri-
 dintrichromacetat 62.
 — dihydroxotripyridintri-
 chromsalze 62.
 — hydroxoquotripyridin-
 trichromsalze 62.
 Hexachlormethylpyridin 84.
 Hexahydro-carbazol 132.
 — chelidamsäure 565.
 — dipicolinsäure 525.
 — isonicotinsäure 486.
 — nicotinsäure 485.
 — phthalimid 342.
 — phthalsäureimid 342.
 — picolinsäure 484.
 Hexamethyl-acridin 175.
 — dihydroacridin 171.
 Hexamethylendipiperidin 20.
 Hexophan 567.
 Homatropin 197.
 Homatropinschwefelsäure 198.
 Homo-cincholoiponäthylester
 488.
 — hydrocarbostyryl 293.
 — phthalimid 243.
 — phthalsäureanil 399.
 — phthalsäureimid 243.
 — tetrahydrochinolin 104.
 — tropin 200.
 — tropinhydroxymethylat
 201.
 Hydrazine 688.
 Hydrazino-carbonsäuren 691.
 — chinolin 690.
 — methylbenzoylindolin 689.
 — pyridin 688.
 Hydraziphenylisatin 356.
 Hydrazopyridin 689.
 Hydrindondihydro-carbo-
 styrylspiran 422.
 — isocarbostyrylspiran 422.
 Hydro-carbostyryl 293.
 — chlorbenzalvinylidiaceton-
 amin 295.
 Hydrocinnamoyl- s. a. Phe-
 nylpropionyl-
 Hydro-cinnamoylkgonin-
 methylester 548.
 — cinnamylcocain 548.
 — methylketol 101.
 Hydronblau G 642.
 — R 163.
 Hydrosopolin 237.
 Hydroxoquodiammindipyri-
 dinkobaltsalze 65.
 Hydroxylamine 688.
 Hydroxylaminodiphenyl-
 cyanpyrrol 688.

Hydroxylaminodiphenyl-
 pyrrolcarbonsäurenitril
 688.

Hydroxymercuri-chinolin-
 sulfonsäure 706.

— methoxyphenylindol 705.
 — methylindol 705.
 — methylindolcarbonsäure
 706.
 — oxychinolincarbonsäure
 706.
 — oxychinolinsulfonsäure
 706.
 — verbindungen 705.
 Hydrozimsäurepiperidid 16.
 Hygrin 265.
 Hygrinoxim 265.
 Hygrinsäure-äthylesterhydr-
 oxymethylat 484.
 — hydroxymethylat 483, 484.
 — methylbetain 483, 484.
 — methylester 484.
 Hyoscyamin 198.
 Hypaphorin und seine Ammo-
 niumbase 678.

I.

Imino-aminodiphenyldihydro-
 acridin 664.
 — brenzweinsäureimid 433.
 — carbäthoxycyanpyrrolidy-
 lidenpropionsäureäthyl-
 ester 606.
 — chlorbernsteinsäureimid
 433.
 — cycloheptan 34.
 — diaminodiphenyldihydro-
 acridin 665.
 — dihydroacridin 313.
 Iminodioxo- s. Dioxoimino-
 Imino-diphenyldihydroacridin
 327.
 — indolin 290.
 — menthanon 277.
 — methylisopropylcyclo-
 pentanon 276.
 — oximinophenylbutyr-
 hydroxamsäure 406.
 — phenylindolenin 315.
 — phenylphthalimidin 365.
 — triaminobisaminophenyl-
 dihydroacridin 665.
 — triaminodiphenyldihydro-
 acridin 665.
 Indanthrenrot RK 447.
 Indenindolindigo 425.
 Indeno-chinolin 178.
 — chinolincarbonsäure 521.
 Indol 121.
 Indol-acetursäure 508.
 — aldehyd 298.
 — carbonsäure 124, 506.
 — carbonsäureessigsäuredi-
 äthylester 539.

- Indolenin 121.
 Indolin 89.
 Indolin-carbonsäurenitril 90.
 — dicarbonsäureamidnitril 537.
 — dicarbonsäurenitril 537.
 Indolinylpentadienylidenindoliniumhydroxyd 90.
 Indolizin 120.
 Indolizincarbonsäure 506.
 Indol-magnesiumhydroxyd 123.
 — natrium 123.
 Indoloanthron 325.
 Indolyl-acetylglycin 508.
 — äthylalkohol 218.
 — äthylamin 636.
 — essigsäure 508.
 — magnesiumhydroxyd 123.
 — milchsäure 553.
 — propionsäure 509.
 — urethan 291.
 Indophenol $C_{18}H_{15}ON_2$ 163.
 — $C_{19}H_{18}O_3N_2$ 515.
 — $C_{21}H_{20}O_3N_2$ 515.
 Indoxanthinsäureäthylester 608.
 Indoxyl 212.
 Indoxyl-aldehyd 459.
 — aldehydanil 460.
 — aldehydazin 460.
 — aldehydcarboxyanil 460.
 — aldehydphenylhydrazon 460.
 — carbonsäure 552.
 — carbonsäurechlorid 214.
 — methyläther 212.
 — säure 552.
 — säureäthylester 552.
 — schwefelsäure 213.
 — zimtsäure 560.
 Irphan 518.
 Isatanthron 430.
 Isatin 348.
 Isatin-acetylphenylhydrazon 354.
 — aminoanil 352.
 — anil 350, 351.
 — anilphenylhydrazon 354.
 — benzoylphenylhydrazon 354.
 — carbonsäure 591.
 — carbonsäureäthylester 357.
 — carbonsäuremethylester 356.
 — chlorid 296.
 — dianil 353.
 — dimethylaminoanil 351, 353.
 — methylanilid 660.
 — naphthylimid 351, 352.
 — nitroanil 352.
 — oxim 353.
 — oximäthyläther 353.
 — oxylanil 352.
 Isatin-phenylhydrazon 354, 696.
 — tolylimid 352.
 Isatogen (Bezeichnung) 296.
 Isatogensäure-äthylester 576.
 — methylester 576.
 — methylester, Oxim 576.
 Isatol 350.
 Isatoxim 353.
 Isoamylcarbazon 164.
 Isoamylendioxo- s. Dioxoisomyl-
 Isoamyl-isochinoliniumhydroxyd 144.
 — isoindolin 91.
 — pyridiniumhydroxyd 72.
 — pyridon 278.
 — tetrahydroisochinolin 99.
 Isobuttersäurepiperidid 15.
 Isobutyl-acridin 175.
 — benzochinolincarbonsäure 517.
 — benzocinchoninsäure 517.
 — carbazon 164.
 — chinolin 157.
 Isobutyldioxo- s. Dioxoisobutyl-
 Isobutyloxydinitro-naphthyl-dihydroisochinolin 217.
 — phenyldihydroisochinolin 216.
 Isobutyl-pyridiniumhydroxyd 72.
 — pyridon 278.
 — tetrahydrochinolin 120.
 Isobutyryl-dihydrobenzochinolylisobuttersäure 516.
 — dihydrochinolylisobuttersäure 509.
 — dihydroisochinolylisobuttersäure 509.
 — piperidin 15.
 Iso-carbostyryl 223.
 — carbostyrylcarbonsäure 557.
 — chinaldinsäure 511.
 — chinolin 143.
 Isochinolin-carbonsäure 511.
 — dicyanid 143.
 — hydroxybutylat 144.
 — hydroxyisoamylat 144.
 — hydroxyisopropylat 144.
 — hydroxymethylat 144.
 — hydroxyoctylat 144.
 — hydroxyphenylat 144.
 — sulfonsäure 617.
 Iso-chinolon 223.
 — chinoloncarbonsäure 557.
 — cinchomeronsäure 533.
 — cocain 548.
 — corydin 255.
 — corydinhydroxymethylat 256.
 — dimethylbenzoyltetrahydrochinolin 112.
 Iso-dimethyltetrahydrochinolin 112.
 — fenchocampfersäureimid 342.
 — indolin 90; Derivate s. a. unter Xylylen- u. daraus zusammengesetzten Stichworten.
 Isoindolincarbonsäure-amid 93.
 — nitril 93.
 Iso-kairolin 99.
 — methylisatoid 459.
 — nicotinsäure 504.
 Isonicotinsäure-benzalhydrasid 504.
 — betain 505.
 — chlorbenzalhydrazid 504.
 — hydrazid 504.
 — vanillalhydrazid 504.
 Isonipecotinsäure 486.
 Isonitro-methylindolenin 127.
 — pyrrolenin 41.
 Isonitroso- s. a. Oximino-
 Iso-nitrosobenzoylpelletierin 270.
 — pelletierin 266, 269.
 — phonopyrrolcarbonsäure 500.
 Isopropenyl-nicotinsäure 505.
 — phthalimid 364.
 — pyridincarbonsäure 505.
 Isopropyl-acetylvaleriansäureamid 453.
 — benzochinolincarbonsäure 517.
 — benzocinchoninsäure 517.
 — benzolazoisopropylphenylhydrazonopyrrolenin 699.
 — carbazon 164.
 — cyclopentennitrolpiperidin 13.
 Isopropyldimethyl- s. Dimethylisopropyl-
 Isopropyldioxo- s. Dioxoisopropyl-
 Isopropyliden- s. a. Aceton-
 Isopropylidenaminodioxy-pyrrolidindicarbonsäurebisisopropylidenhydrazid 595.
 Isopropyl-isochinoliniumhydroxyd 144.
 — phenyleyanisatogen 582.
 — phenylhydrazonoisopropylbenzolazopyrrolenin 699.
 — tetrahydroisochinolin 99.
 Isothebain 250.
 Isothebain-methyläther 250.
 — methylätherhydroxymethylat 250.
 Isovalerdiaceton-alkamin 195.
 — amin 275.

J.

Jatrorrhizin 260.
 Jod-acetaminochinolin 638.
 — acetylpyrrol 281.
 — äthylpiperidin 8.
 — aminoacridin 643.
 — aminochinolin 638, 640.
 — anilinophthalimid 389.
 — benzaminochinolin 639, 640.
 — chinolin 141.
 — chinolinhydroxymethylat 141.
 — chinolinsulfonsäure 616.
 Jodchinolinsulfonsäure-äthylbetain 617.
 — hydroxyäthylat, Anhydrid 617.
 — hydroxymethylat, Anhydrid 617.
 — methylbetain 617.
 Jod-diacetylkollidin 347.
 — diäthylpiperidin 33.
 — indol 124.
 — kollidindicarbonsäure-diäthylester 537.
 — methyläthylchinolin 156.
 — methylcarbostyryl 297.
 — methylchinolon 297.
 — methylphenylpyridiniumhydroxyd 74.
 — methylpyrrolketon 281.
 — nitrochinolin 142.
 Jodol 41.
 Jodoxy-chinolinsulfonsäure 620.
 — methylchinolin 224.
 — propylphthalimid 369.
 Jodphenyl-chininsäure 559.
 — chinolincarbonsäure 520.
 — cinchoninsäure 520.
 — phthalimid 365.
 — phthalylhydrazin 389.
 — pyridiniumhydroxyd 73.
 Jod-piperidin 26.
 — propylpiperidin 8.
 — propyltetrahydrochinolin 96.
 — propyltetrahydroisochinolin 99.
 — pyridin 81.
 — succinimid 331.
 Julolidin 133.

K.

Kairolin 95.
 Kairolinoxyd 95.
 Keto- s. Oxo-.
 Kohlensäurepiperidinoäthylestermethoxyallylphenylester 9.
 Kollidin 87.

Kollidindicarbonsäurediäthylester 536.
 Komenaminsäure 562.
 Kryptopidinsäure 615.
 Kryptopyrrol 47.
 Kryptopyrrolcarbonsäure 500.
 Kynurensäure 553.
 Kynurin 220.

L.

Lävulinsäurechinolyldiazon 691.
 Laudanidin 252.
 Laudanin 252.
 Laudanosin 252.
 Lepidin 150.
 Lepidin-acrylsäure 513.
 — carbonsäure 512.
 — hydroxymethylat 150.
 Lepidylamin 641.
 Leucyltryptophan 678.
 Lilolidin 131.
 Loretin 620.
 Lupetidin 29.
 Lutidin 85, 86.
 Lutidin-carbonsäureäthylester 505.
 — dicarbonsäure 535.
 — dicarbonsäureäthylester-methylnitrosäure 543.
 — säure 532.
 — tricarbonsäure 542.
 Lutidon 204.
 Lutidonphenylhydrazon 281.

M.

Magnesiumverbindungen 705.
 Maleinimid 336.
 Maleinimid-oxim 336.
 — oximäthyläther 337.
 Maleinsäure-anhydrid, Naphthalylhydrazon 418.
 — imid 336.
 — naphthalylhydrazid 418.
 Maleinyl-naphthalylhydrazin 418.
 Malonylbendizin 328.
 Mandelsäure-ester des Methylgranatolins 200.
 — homotropylester 201.
 — piperidid 18.
 — tropylester 197.
 Menthonisoxim 274.
 Mercapto-äthylphthalimid 368.
 — dihydrokollidindicarbonsäurediäthylester 565.
 — propylphthalimid 370.
 Merochinen-äthylester 492.
 — nitril 492.
 Mesitonsäureamid 453.

Mesitylsäuremethylester 572.
 Meso-corydalin 257.
 — corydalinsulfonsäure 621.
 Meta-hemipinimid 478.
 — hemipinsäureimid 478.
 — nicotin 634.
 Meteloidin 249.
 Methoxy-acetylchinolin 461.
 — acridinoxyd 313.
 — acridon 313, 464.
 — acridonsulfonsäure 623.
 — äthoxyäthyl-dimethyl-aminoäthylindol 657.
 — allyltetrahydrochinolin 206.
 Methoxy-amino-acetylchinolin 674.
 — äthylchinolin 654.
 — methylchinolin 654.
 — phenylchinolincarbonsäure 684.
 — phenylcinchoninsäure 684.
 Methoxybenzal- s. a. Anisal-.
 Methoxy-benzalamino-carbazol 166.
 — benzaldehyddiphenylhydrazon 166.
 Methoxybenzoyl- s. a. Anisoyl-.
 Methoxybenzoyloxymethyltetrahydroisochinolin 240.
 Methoxybenzyl- s. a. Anisyl-.
 Methoxy-benzylisindolin 92.
 — bromacetylchinolin 461.
 — carbostyrlcarbonsäure 576.
 — chinolin 219, 221, 222.
 Methoxychinolin-aldehydhydroxyäthylat, Dimethylaminoanil und Phenylhydrazon 461.
 — carbonsäure 555.
 — carbonsäureäthylester 555.
 — carbonsäurechlorid 555.
 — carbonsäurenitril 555.
 — carbonsäurenitrilhydroxymethylat 556.
 — hydroxymethylat 221, 222.
 Methoxy-chinolonecarbonsäure 576.
 — chloracetylchinolin 462.
 — chlordinitrophenyl-dihydroisochinolin 216.
 — cinchoninsäure 555.
 — cinnamaltetrahydrochinoliniumhydroxyd 206.
 — cyanochinolin 555.
 — cyanochinolinhydroxymethylat 556.
 — cyanhexahydrochinolon 608.
 — dimethoxyphenyläthylchinolin 251.

- Methoxydimethyl-acetyl-**
 oxindol 457.
 — aminoäthylvinylindol 655.
 — benzoyloxindol 457.
 — carbomethoxybenzoyl-
 pyrrolon 453.
 — chinolin 225.
 — indol 218.
 — oxindol 457.
 — pyridin 204.
 — styrylchinolin 233.
Methoxydinitro-naphthyl-
 dihydroisochinolin 217.
 — phenyldihydroisochinolin
 216.
Methoxy-dioxindol 470.
 — diphenylacetylpyrrol 462.
 — diphenylaminoformyl-
 dihydrochinolin 215.
 — diphenylcinnamoylpyrrol
 468.
 — furyllallyldentetrahydro-
 chinoliniumhydroxyd
 206.
 — indol 212.
 — indolcarbonsäure 552.
 — indolcarbonsäureäthyl-
 ester 552.
 — isatin 471.
 — jodphenylchinolinicarbon-
 säure 559.
 — jodphenylcinchoninsäure
 559.
 — lepidin 223.
 — lepidinhydroxyäthylat
 224.
Methoxymethoxy-äthyl-
 dimethylaminoäthyl-
 indol 656.
 — tetrahydrochinolylpenta-
 dienyldentetrahydro-
 chinoliniumhydroxyd
 206.
Methoxymethyl-carbostyryl
 459.
 — chinolin 223, 224.
 — chinoliniumhydroxyd 221,
 222.
 — chinolon 459.
 — cyandihydrochinolin 553.
 — cyanpiperidon 606.
 — cyanpyridon 607.
 — dihydrochinolinicarbon-
 säurenitril 553.
 — isatin 471.
 — oxymethyltetrahydro-
 chinolin 240.
 — phenylacridiniumhydr-
 oxyd 236.
 — piperidoncarbonsäure-
 nitril 606.
 — pyridiniumhydroxyd 76.
 — pyridon 454.
 — pyridoncarbonsäurenitril
 607.
Methoxymethyltetrahydro-
 chinolin 205.
Methoxynitro- s. Nitro-
 methoxy-.
Methoxyoxo-indolenin 458.
 — methoxytetrahydro-
 chinolylheptadienylden-
 tetrahydrochinolinium-
 hydroxyd 206.
 — methylcyanetetrahydro-
 pyridin 606.
 — methyltetrahydropyridin-
 carbonsäurenitril 606.
 — phenylindolin 464.
Methoxy-oxyäthylchinolin
 244.
 — oxypiperidinoäthyl-
 chinolin 657.
 — phenacylphthalimid 374.
 — phenylacetylcyanindoxyl
 564.
 — phenylchinolin 231.
 — phenylchinolinicarbon-
 säure 559.
Methoxyphenylchinolin-
 carbonsäure-acetonyl-
 ester 560.
 — carboxyphenylester 560.
 — isoamylester 559.
Methoxyphenyl-cinchonin-
 säure 559.
 — citraconimid 338.
 — citraconisoimid 338.
 — cyanindoxyl 564.
 — cyanisatogen 614.
Methoxyphenyldioxo- s.
 Dioxomethoxyphenyl-.
Methoxyphenyldioxophenyl-
 s. Dioxophenylmethoxy-
 phenyl-.
Methoxyphenyl-indol 229.
 — indoxylcarbonsäurenitril
 564.
 — itaconimid 338.
 — nitrosaminochinolin 637.
 — nitrosaminopyridin 630.
 — phthalimid 370.
 — pyridiniumhydroxyd 76.
 — pyridylketon 463.
 — pyrocinchonimid 339
 — tetrahydrophthalsäure-
 isoimid 347.
Methoxyphthalimido-aceto-
 phenon 374.
 — acetylchinolin 674.
 — benzalcyanessigsäure-
 äthylester 379.
Methoxyphthalimidobenzal-
 malonsäure-äthylester-
 nitril 379.
 — diäthylester 379.
 — dimethylester 379.
Methoxy-phthalimidocapro-
 phenon 374.
 — phthalylacridon 479.
Methoxy-piperidinoacetyl-
 chinolin 674.
 — piperidinooxyäthyl-
 chinolin 657.
 — propionylchinolin 462.
 — pyridin 203.
 — tetrahydropyridin 196.
 — trimethylchinolin 226.
 — trimethylendipyrrol 40.
 — trimethylenpyrrol 204.
 — valerylchinolin 463.
Methylacetamino- s. Acet-
 aminomethyl-.
Methylacetonyl-piperidin 267,
 268.
 — pyrrolidin 265.
Methylacetoxo- s. a. Acetoxo-
 methyl-.
Methylacetoxylbutylpyrrolidin
 195.
Methylacetyl-brom- s. Brom-
 methylacetyl-.
Methylacetyl-dihydroacridin
 169.
 — dioxindolcarbonsäure-
 äthylester 609, 610.
 — dioxindolcarbonsäure-
 methylester 609.
 — indol 128, 299, 302.
 — indolizin 302.
 — indoxyl 213.
 — phthalimidin 293.
 — pyridincarbonsäure 575.
 — pyridindicarbonsäure 593.
 — pyrindol 302.
 — pyrrocolin 302.
 — pyrrol 280.
 — pyrrolcarbonsäure 573.
 — pyrrolidin 263.
Methyl-acridin 173.
 — acridinhydroxymethylat
 173.
 — acridon 812.
Methyläther-indoxylsäure 552.
 — indoxylsäureäthylester
 552.
 — nitronorhemipinsäureanil
 477.
Methyläthoxy- s. a. Äthoxy-
 methyl-.
Methyläthoxy-benzylindol
 229.
 — chinolylketon 461.
 — methylbenzylindol 230.
Methyläthyl-acetyl-piperidin
 270.
 — allylphenylpiperidinium-
 hydroxyd 116.
 — benzoylenpyrrolon 413.
Methyläthylbenzoylenpyrro-
 loncarbonsäure-äthyl-
 ester 592.
 — methylester 592.
Methyläthylbenzylpiperidi-
 niumhydroxyd 9.

- Methyläthyl-bisäthoxy-
 phenyldicyandihydro-
 pyridin 569.
 — carbostyrl 226.
 — carboxyphenylpyrrolon
 578.
 — chinolin 156.
 — cyanglutaconsäureimid
 563.
 — cyanpyridon 550.
 Methyläthylcyclopropan-
 dicarbonsäureimid 342.
 — tetracarbonsäureamidimid
 599.
 — tetracarbonsäureimid und
 Derivate 599.
 — tricarbonsäureamidimid
 590.
 Methyläthylidicyancyclopro-
 pandicarbonsäure-imid
 599.
 — methylimid 600.
 Methyläthylidicyanglutar-
 säure-imid 597.
 — methylimid 597.
 Methyläthylidihydro-chinolin
 129.
 — indol 115.
 Methyläthylenimin 3.
 Methyläthyl-glutaconsäure-
 anil 341.
 — glutaconsäureimid 341.
 — glutarsäureimid 335.
 Methyläthylidencyclohexan-
 nitrolpiperidin 13.
 Methyläthyl-indol 131.
 — indolin 115.
 — isoindoliniumhydroxyd 90.
 — maleinsäureimid 340.
 — maleinsäureimidoxim 340.
 — methyläthylindoliny-
 pentadienylidenindol-
 liniumhydroxyd 115.
 — methylpiperidylcarbinol
 193.
 — oxyäthylpiperidin 193.
 — phenylpiperidin 115.
 — phenyltetrahydro-pyridin
 134.
 — piperidylcarbinol 190.
 — piperidylketon 264.
 — propylpyrrolidiniumhydr-
 oxyd 30.
 — pyridin 86, 87.
 — pyridon 205.
 — pyrrol 44; dimeres 44.
 — pyrrolcarbonsäure 497.
 — pyrroldicarbonsäure 529.
 — pyrroldicarbonsäureäthyl-
 ester 529.
 — pyrrolidin 28.
 — pyrrolidylketon 263.
 — pyrrolpropionsäure 501.
 — tetrahydroisochinolinium-
 hydroxyd 99.
- Methyläthyltetrahydro-
 pyridin 34.
 Methyläthyl-isoindolinium-
 hydroxyd 91.
 — tetrahydrochinolinium-
 hydroxyd 96.
 — trimethylcyclopentylpyr-
 rolidon 287.
 Methylamino- s. a. Amino-
 methyl-
 Methylaminoanthrachinonyl-
 isatin 357.
 Methylaminobenzoyloxy- s.
 Aminobenzoyloxy-
 methyl-
 Methylamino-butenylpyridin
 634.
 — butylpiperidin 627.
 — butylpyridin 633.
 — citraconsäuremethylimid
 433.
 — dimethylhydrozimtsäure,
 Lactam 294.
 — dimethylphenylpyrrolidon
 660.
 — methyläthoxychinolyl-
 keton 673.
 — methylbenzylpiperidin 20.
 — methylidiphenylpyrrol 644.
 — methylpyridin 633.
 — phenylchinolincarbonsäure
 683.
 — phenylcinchoninsäure 683.
 — piperidinoxylol 20.
 — pyridin 629.
 Methyl-amylpyrrolidinium-
 hydroxyd 4.
 — anhalonidin 249.
 Methylanilino- s. a. Anilino-
 methyl-
 Methylanilino-äthylphthal-
 imid 384.
 — benzochinonylindol 669.
 — bernsteinsäureanil 666.
 — isochinoliniumhydroxyd
 148.
 — oxindolenin 660.
 — phthalimid 389.
 — phthalimidoäthan 384.
 Methyl-anisidinopyridin 630.
 — anisylisoindoliniumhydr-
 oxyd 92.
 — anthrachinonbenzolacri-
 don 447.
 Methylanthrachinonylamino-
 s. Anthrachinonylamino-
 methyl-
 Methylanthrachinonylisatin
 402.
 Methylanthrachinonylmer-
 capto- s. Anthrachinonyl-
 mercaptomethyl-
 Methylanthrapyridon 424,
 467.
- Methyl-apomorphiniumhydr-
 oxyd 247.
 — atropiniumhydroxyd 199;
 Anhydrid des Schwefel-
 säureesters 199.
 — benzalindoxyl 320.
 — benzalpicolid 426.
 — benzaltetrahydroisochino-
 lin 174.
 — benzocarbostyrl 313.
 — benzochinolon 313.
 — benzoisochinolin 173.
 — benzoylaminobutenyl-
 pyridin 634.
 Methylbenzoylen-anthrachi-
 nonisochinolin 448.
 — azaaenaphthylen 325.
 — carbostyrl 467.
 — chinolon 467.
 Methylbenzoyl-indol 126, 319.
 — indolin 103.
 — indolinysemicarbazid 690.
 — maleinsäuremethylimid
 438.
 Methylbenzoyloxy- s. Ben-
 zoyloxy-methyl-
 Methylbenzoyl-pyrrol 306.
 — tetrahydrochinolin 109,
 110; s. a. Benzoyltetra-
 hydrochinaldin.
 — vinylidiacetonalkamin 194.
 Methylbenzyl-äthylidicyan-
 glutarsäureimid 604.
 — cyandihydroacridin 522.
 — cyanglutaconsäureimid
 563.
 — cyclopropan-tetracarbon-
 säureimid, Dinitril 604.
 — dicyanocyclopropan-dicar-
 bonsäureimid 604.
 — dicyanglutarsäureimid 603.
 — dihydroacridincarbon-
 säurenitril 522.
 — dihydrochinolin 174.
 — dihydroisochinolinium-
 hydroxyd 174.
 — dioxindolmethyläther 465.
 — glutaconsäureanil 410.
 — glutaconsäureimid 410.
 — indol 126.
 — pyrrolidylketon 263.
 Methyl-berberonsäure 542.
 — bernsteinsäureanil 332.
 — biscarboxybenzoylcarb-
 azol 605.
 Methylbisdimethylamino- s. a.
 Bisdimethylamino-
 methyl-
 Methylbis-dimethylamino-
 benzhydrysatin 671.
 — methoxycinnamoylindo-
 lizin 479.
 — methoxycinnamoylpyrro-
 colin 479.
 — oxymethylpyrrol 238.

- Methylbrom-** s. a. **Brom-**
methyl-.
Methylbromacetoxy- s. **Brom-**
acetoxymethyl-.
Methylbromacetylchinolin
 308.
Methylbromdioxo- s. **Brom-**
dioxomethyl-.
Methylbromnitro- s. **Brom-**
nitromethyl-.
Methylbromnitrooxy- s. **Brom-**
nitrooxymethyl-.
Methylbromoxy- s. **Bromoxy-**
methyl-.
Methylbutyl-dicyanglutar-
säureimid 597.
 — **isoindoliniumhydroxyd** 91.
 — **pyrrolidin** 32.
Methyl-butrylindol 304.
 — **butyrylpyrrolidin** 272.
 — **camphersäureimid** 346.
 — **carbäthoxyäthylidencyan-**
pyrrolidoncarbonsäure-
äthylester 606.
 — **carbazol** 164, 169.
 — **carbazolsulfonsäure** 618.
 — **carbostyryl** 224, 297.
 — **carbostyrylcarbonsäure**
 577.
Methylcarboxy-benzoylcarb-
azol 583.
 — **benzoyltetrahydrochinolin**
 580.
 — **methylpyridiniumhydr-**
oxyd 84.
 — **methyltetrahydroisochino-**
liniumhydroxyd, **Men-**
thylester 100.
Methyl-chinaldinsäure 512.
 — **chinolin** 148, 150, 151, 152.
Methylchinolin-arsonsäure
 704.
 — **azoanilin** 696.
 — **carbonsäure** 512.
 — **dicarbonsäurediäthylester**
 539.
Methyl-chinoliniumhydroxyd
 138.
 — **chinolon** 296, 297, 299.
Methylchinolon-aldehyd 407.
 — **carbonsäure** 577.
 — **carbonsäurenitril** 576.
Methylchinolyl-acrylsäure 513.
 — **arsenoxyd** 704.
 — **arsinigsäureanhydrid** 704.
 — **arsonsäure** 704.
 — **carbinol** 225.
 — **keton** 306, 307.
Methylchinonylindol 419.
Methylchlor- s. a. **Chlor-**
methyl-.
Methylchlor-acetylindol 302.
 — **äthoxybenzylindol** 229.
Methylchlorbrom- s. **Chlor-**
brommethyl-.
Methyl-chlorpropylindolin
 102.
 — **cincholoiponäthylester** 487.
 — **cinchomeronsäure** 535.
 — **cinchoninsäure** 512.
 — **cöramidonincarbonsäure**
 584.
 — **conhydrin** 191.
 — **conhydrinon** 266.
Methylconhydrinon-hydrazon
 266.
 — **hydroxymethylat** 266.
 — **oxim** 266.
Methyl-conidin 35.
 — **conidinhydroxyäthylat** 35.
 — **coniin** 31.
 — **corydaldin** 470.
Methylcyan-acridiniumhydr-
oxyd 516.
 — **carbostyryl** 576.
 — **chinoliniumhydroxyd** 511.
 — **chinolon** 576.
 — **dihydroacridin** 515.
 — **glutaconsäureimid** 563.
Methylcyclohexan-biscyan-
essigsäureimid 601, 602.
 — **diessigsäureimid** 345, 346.
 — **dimalonsäureimid**, **Deri-**
vate 601, 602.
Methylcyclopentan-biscyan-
essigsäureimid 601.
 — **dimalonsäureimid**, **Dinitril**
 601.
Methyldekahydrochinolin 36.
Methyldiacetoxy-methylphe-
nylindol 246.
 — **phenylindol** 245.
Methyldiacetyl-dioxindol 456.
 — **dioxindolcarbonsäure-**
äthylester 611.
 — **dioxindolcarbonsäure-**
methylester 610.
 — **indolizin** 411.
 — **pyrrocolin** 411.
 — **pyrrol** 346.
Methyldiäthyl-phenylpyrro-
lon 304.
 — **propionylpyrrol** 287.
 — **pyridin** 89.
 — **pyrrol** 50.
 — **pyrrolidiniumhydroxyd** 28.
 — **pyrrolidon** 274.
Methyldiamino- s. **Diamino-**
methyl-.
Methyldianthrachinonacridon
 452.
Methyldibrom- s. a. **Dibrom-**
methyl-.
Methyldibromnitrophenyl-
äthylchinolin 178.
Methyldibromoxy- s. **Dibrom-**
oxymethyl-.
Methyldibromphenyl-acridi-
niumhydroxyd 183.
 — **äthylchinolin** 178.
Methyldichlor- s. **Dichlorm-**
thyl-.
Methyldicinnamoylindolizin
 431.
 — **dicinnamoylpyrrocolin** 431.
 — **dicyanglutaconsäureimid**
 569.
Methyldihydro-acridin 169.
 — **acridincarbonsäurenitril**
 515.
 — **chinaldin** 128; **dimeres** 128.
 — **chinaldinhydroxymethylat**
 129.
 — **chinolin**, **dimeres** 152; s. a.
 149.
 — **indol** 101, 103.
 — **indoloanthron** 324.
 — **isoindol** 104.
Methyldimethoxy- s. a. **Di-**
methoxymethyl-.
Methyldimethoxy-benzylindol
 246.
 — **oxydimethoxybenzyltetra-**
hydroisochinolin 259.
Methyldimethoxytrioxo- s.
Dimethoxytrioxomethyl-.
Methyldimethyl-aminoacetyl-
indol 661.
 — **piperidylcarbinol** 192.
 — **pyrrolketazin** 284.
Methyldinitro- s. **Dinitrome-**
thyl-.
Methyldinitrooxy- s. **Dinitro-**
oxymethyl-.
Methyldioxindol 455, 456.
Methyldioxindolcarbonsäure-
äthylester 609, 610.
 — **methylester** 609, 610.
Methyldioxo- s. **Dioxomethyl-**.
Methyldioxy- s. **Dioxymethyl-**.
Methyldioxyoxo- s. **Dioxyoxo-**
methyl-.
Methyldiphenyl-acetylbenzo-
ylpyrrol 426.
 — **acetylpyrrol** 309.
 — **acetylpyrrolon** 411.
 — **benzoylcinnamoylpyrrol**
 430.
 — **benzoylpyrrol** 323.
 — **chinolincarbonsäure** 524.
 — **cinchoninsäure** 524.
 — **cinnamoylpyrrol** 324.
 — **diacetylpyrrol** 413.
 — **dicinnamoylpyrrol** 431.
 — **indol** 183.
 — **piperidon** 314.
 — **piperidondicarbonsäure-**
diäthylester 594.
 — **pyridin** 180.
 — **pyrrol** 153.
 — **pyrrolon** 301.
 — **tetrahydrochinolin** 181.
Methyldiphthalyl-acridon 452.
 — **carbazol** 450.
Methylenaminochinaldin 641.

- Methylen-aminomethyl-
 chinolin 641.
 — aminopiperidin 25.
 — bispyridiniumhydroxyd 77.
 — dioxymethylcyanamino-
 äthylbenzylpyridinium-
 hydroxyd 79.
 — dipiperidin 12.
 — tryptophan 678.
 Methyl-formylindol 126, 300.
 — furyllallyldidentetrahydro-
 chinoliniumhydroxyd 109.
 — glutaconsäureanil 339.
 — granatanin 35.
 — granataninhydroxymethyl-
 lat 35.
 — granatenin 50.
 — granateninhydroxymethyl-
 lat 50.
 — granatolin 200.
 — granatonin 276.
 — guvacin 489.
 — heptamethylenimin 30.
 Methylhexahydro-carbazol
 132.
 — carbazolhydroxymethylat
 132.
 — dipicolinsäure 525.
 — dipicolinsäuredimethyl-
 esterhydroxymethylat
 525.
 Methyl-hexyldicyanglutar-
 säureimid 598.
 — hydrocarbostyrl 293.
 Methylhydroxymercuri-s. Hy-
 droxymercurimethyl-.
 Methyl-iminophenylphthal-
 imidin 365.
 — iminophenylpyrrolon 405.
 — indol 124, 125, 127.
 — indolaldehyd 300.
 — indolarsonsäure 704.
 — indolcarbonsäure 128, 506,
 508.
 — indolcarbonsäureäthyl-
 ester 128.
 — indoleninylidenbuttersäure-
 äthylester 513.
 — indolin 89, 101, 103.
 — indolinylpentadial 102.
 — indolizin 125.
 — indoloanthon 325.
 — indolsulfonsäure 616.
 Methylindolyl-arsonsäure 704.
 — chinon 419.
 — keton 300.
 — magnesiumhydroxyd 126,
 127.
 — toluchinon 420.
 Methylisatin 354, 401, 402,
 458.
 Methylisatin-anil 355.
 — kalium 354, 459.
 — oxim 355.
 — oximacetat 355.
 Methylisatin-oximmethyl-
 äther 355.
 — phenylhydrazon 355, 401.
 — tolylimid 401, 402.
 Methylisatoid 459.
 Methylisobutyl-dicyanglutar-
 säureimid 598.
 — dihydrochinolin 133.
 — tetrahydrochinolin 120.
 Methyliso-carbostyrl 297.
 — chinolin 152.
 — chinoliniumhydroxyd 144.
 — chinolon 297.
 — chinolylketon 307.
 — hexyldicyanglutar-säure-
 imid 598.
 — indolin 90, 104.
 — kairoliniumhydroxyd 99.
 Methylisonipecotinsäure-
 äthylester 486.
 — methylester 486.
 Methyliso-papaverin 258.
 — pelletierin 267, 268.
 Methylisopropenylcyclohexan-
 biscyanessigsäureimid
 603.
 — dimalonsäureimid, Dinitril
 603.
 Methylisopropyl-caprolactam
 274.
 — carbazol 171.
 — dicyanglutar-säureimid 597.
 — dihydrochinolin 132.
 — pyrrol 46.
 — tetrahydrochinolin 117.
 Methyljod- s. a. Jodmethyl-.
 Methyl-jodäthylpiperidin 32.
 — kairoliniumhydroxyd 96.
 — ketol 125.
 — kynurin 296.
 — lilolidin 133.
 — lutidon 281.
 — maleinsäureimid 337.
 — mercaptomethylphthal-
 imid 371.
 — mercaptopiperidinanthra-
 chinon 15.
 — merochinennitril 492.
 — metahempinimid 478.
 Methylmethoxy- s. a. Meth-
 oxymethyl-.
 Methylmethoxy-äthoxyben-
 zylindol 246.
 — äthylmaleinsäureimid 469.
 Methylmethoxychinolyl-car-
 binol 244.
 — keton 461.
 — ketonphenylhydrazon 461.
 — ketoxim 461.
 Methylmethoxy-methylben-
 zylindol 230.
 — phenylcumarancarbon-
 säurepiperidid 22.
 Methyl-methylanilinopenta-
 dienylidenindolinium-
 hydroxyd 102.
 — methylbenzochinonylindol
 420.
 — methylendioxy-piperidino-
 methylphen-äthylcyan-
 amid 23.
 Methylmethyl-indolinylpenta-
 dienylidenindolinium-
 hydroxyd 103, 104.
 — piperidylketonsemicarb-
 azon 264.
 — piperidylketoxim 264.
 — pyrrolidylketon 263.
 — pyrrylketon 280.
 — tetrahydrochinolylpenta-
 dienylidentetrahydro-
 chinoliniumhydroxyd 109,
 110; s. a. 106.
 Methylmethyltrimethylen-di-
 oxindolcarbonsäureäthyl-
 ester 612.
 — isatin 411.
 — isatinphenylhydrazon 412.
 Methyl-naphthalimid 416.
 Methyl-naphthyl-chinolinecar-
 bonsäure 523.
 — cinchoninsäure 523.
 — dioxindol 468.
 — phthalimid 368.
 Methyl-nipecotinsäure 486.
 — nipecotinsäurehydroxy-
 methylat 486.
 — nitraminomethylpiperidin
 13.
 Methyl-nitro- s. a. Nitrome-
 thyl-.
 Methyl-nitroäthoxybenzylindol
 230.
 Methyl-nitrobenzoyloxy- s.
 Nitrobenzoyloxymethyl-.
 Methyl-nitrodimethoxy- s. a.
 Nitrodimethoxymethyl-.
 Methyl-nitrodimethoxyben-
 zylidihydroisochinolin
 246.
 — nitromethoxybenzylindol
 230.
 — nitrooxybenzylindol 229.
 — nitrosaminobutenylpyridin
 634.
 — nitrostyrylchinolin 180.
 — nonyldicyanglutar-säure-
 imid 598.
 — norpapaveriniumphenol-
 betain 258.
 — oxalyltetrahydrochinolin
 410.
 — oxindol 293.
 — oxindolaldehyd 400.
 Methyl-oxindolaldehyd-anil
 400.
 — azin 401.
 — carboxyanil 400.

- Methyloxindolaldehyd-oxim** 401.
 — phenylhydrazon 401.
 — tolylimid 400.
Methyloxo- s. a. Oxomethyl-.
Methyloxo-butylpyrrolidin 273.
 — methylindolinylheptadienylidenindoliniumhydroxyd 103.
 — methyltetrahydrochinolylheptadienylidentetrahydrochinoliniumhydroxyd 108, 109.
Methyloxy- s. a. Methoxy-, Oxymethyl-.
Methyloxy-äthylpiperidin und Derivate 193.
 — äthylpyridin 205.
 — äthylpyrrolidin 189.
 — amylpiperidiniumhydroxyd 11.
 — butylpiperidiniumhydroxyd 10.
 — butylpyrrolidin 195.
Methyloxycarboxyphenyl-chinolincarbonsäure 567.
 — cinchoninsäure 567.
Methyloxymethoxy- s. a. Oxy-methoxymethyl-.
Methyloxy-methoxystyryl-chinolin 247.
 — methylbenzylpiperidiniumhydroxyd 12.
 — methylcarboxyphenylchinolincarbonsäure 568.
 — methylcarboxyphenylcinchoninsäure 568.
 — methylenindolenin 300.
Methyloxyoxo- s. Oxyoxo-methyl-.
Methyloxy-piperidinobenzylindol 655.
 — piperidinomethylbenzylindol 655.
 — propylpyrrol 201.
 — propylpyrrolidin 190.
Methyloxytrimethoxy- s. Oxy-trimethoxymethyl-.
Methyl-papaveraldiniumhydroxyd 481.
 — papaveriniumhydroxyd 258.
 — pavin 253.
 — pavinhydroxymethylat 253.
 — pelletierin 268, 269.
Methylpentamethylen-cyclopropanetetracarbonsäureimid, Dinitril 603.
 — dioyanocyclopropanedicarbonsäureimid 603.
 — imin 27.
 — isoharnstoff 17.
Methylphenacylidendihydrochinolin 322.
Methylphenyl-acetylcyanpyrrolon 557.
 — acetylpyrrol 309.
 — acridiniumhydroxyd 182.
 — chinolin 178.
 — chinolincarbonsäure 520.
 — chinolincarbonsäuresulfonsäure 623.
 — chinolon 319.
 — cinchoninsäure 520.
 — cyanchinolin 520.
 — cyandihydroacridin 522.
 — cyanpyrrolon 557.
 — diacetylpyrrol 309.
 — dihinonylpyrrol 449.
 — dihydroacridin 180.
 — dihydroacridincarbonsäurenitril 522.
 — dioxindol 464, 465.
 — dioxindolmethyläther 464.
 — glutaconsäureanil 408.
 — isoindoliniumhydroxyd 91.
 — ketenchinolin 430.
 — maleinsäureanil 408.
 — methoxyphenyltetrahydrochinolin 235.
 — phthalyldiazin 389.
 — pipicoliniumhydroxyd 28.
 — propenylpyrrol 158.
 — pyridin 158.
 — pyrrol 153.
 — pyrrolon 224.
 — tetrahydrochinolin 170.
 — thioureidobutenylpyridin 634.
Methylphenyltolyl-acetylpyrrol 309.
 — benzoylpyrrol 323.
 — chinolincarbonsäure 524.
 — cinchoninsäure 524.
 — pyrrol 155.
Methyl-phenyltrimethylenoxazolidin 263.
 — phenylureidobutenylpyridin 634.
 — phenylxylylenpiperidiniumhydroxyd 116.
 — phthalimid 363.
 — phthalimidin 293.
Methylphthalimido-äthylketon 372.
 — äthylsulfid 368.
 — diäthylacetylmalonsäuredimethylester 382.
 — isobutyrylmalonsäurediäthylester 382.
 — isobutyrylmalonsäuredimethylester 382.
 — isopropylketon 372.
 — isopropylsulfid 370.
 — methyläthylacetylmalonsäuredimethylester 382.
 — methylsulfid 371.
Methylphthalimidomethylsulfon 371.
Methylphthalimidopropyl-acetessigsäureäthylester 380.
 — sulfid 370.
Methyl-phthalsäureimid 403.
 — phthalylacridon 447.
 — phthalylbenzoylenphenanthridin 448.
 — picolid 411.
 — picoliniumhydroxyd 83.
 — picolylcarbinol 204.
 — pipicolinsäure 485.
Methylpipicolinsäure-äthylester 485.
 — äthylesterhydroxymethylat 485.
 — hydroxymethylat 485.
 — methylester 485.
Methyl-pipecolylalkin 192.
 — pipecolylcarbinol 192.
 — piperidin 7, 27.
 — piperidincarbonsäure 485, 486.
Methylpiperidincarbonsäure-äthylester 485, 486.
 — äthylesterhydroxymethylat 485.
 — hydroxymethylat 485, 486.
 — methylester 485, 486.
Methylpiperidin-dicarbonsäure 525.
 — dicarbonsäuredimethyl-esterhydroxymethylat 525.
Methylpiperidino-äthoxyäthylcyanamid 9.
 — methyläthylcarbinol 11.
 — methylcyclohexylketoxim 13.
 — methylenedioxy-methylphenäthylcyanamid 23.
 — oxybenzylindol 655.
 — oxymethylbenzylindol 655.
Methylpiperidon 262, 263.
Methylpiperidyl-acetaldehyd 263.
 — acetone 267, 268.
 — äthylalkohol und Derivate 193.
 — essigsäure 487.
Methylprolin 484.
Methylprolin-äthylesterhydroxymethylat 484.
 — hydroxymethylat 483, 484.
 — methylbetain 483, 484.
Methylpropionyl-indol 128, 303.
 — indolizin 303.
 — piperidin 266.
 — pyrrocolin 303.
 — pyrrol 282.
 — pyrrolidin 264.

- Methylpropyl-benzylphenyl-piperidiniumhydroxyd** 116.
 — chinolin 157.
 — cyclohexennitropiperidin 13.
 — dihydrochinolin 131.
 — isoindoliniumhydroxyd 91.
 — maleinsäureimid 341.
 — phenylpiperidin 116.
 — pyrrol 46.
 — pyrrolidin 30.
 — tetrahydrochinolin 116, 117.
 — tetrahydrochinoliniumhydroxyd 96.
Methyl-pseudogranatolin 200.
 — pyridanthron 467.
 — pyridin 82, 84, 85.
 — pyridindicarbonsäure 535.
 — pyridiniumhydroxyd 71.
 — pyridinsulfonsäure 616.
 — pyridintricarbonsäure 542.
 — pyridon 203, 278, 279.
 — pyridonanil 278.
 — pyridonoxyanil 278.
 — pyridyläthylalkohol 205.
 — pyridylnitramin 703.
 — pyrindol 125.
 — pyrrocolin 125.
 — pyrrol 39, 41.
Methylpyrrol-aldehyd 279.
 — aldehydazin 280.
 — aldehydphenylhydrazon 280.
 — carbonsäure 493, 494.
 — dicarbonsäure 526.
 — dicarbonsäureäthylester 526.
 — dicarbonsäuredimethyl-ester 526.
Methyl-pyrrolidin 3, 26.
 — pyrrolidylacetaldehyd 263.
 — pyrrolidylaceton 265.
 — pyrrolidylcarbinol 189.
 — pyrrolketazin 280.
 — pyrrolketon 280.
 — pyrrolketonsemicarbazon 280.
Methylrhodan- s. Rhodan-methyl-.
Methylstyrylchinolin 180.
Methyltetrahydro-acridin 160.
 — acridincarbonsäure 514.
 — benzochinolin 160.
 — benzochinolylmethylen-campher 160.
 — chinaldin 105.
 — chinolin 95, 105, 108, 109.
 — chinolinoxyd 95.
 — chinolon 208.
 — chinolylglyoxylsäure 575.
 — isochinolin 99.
 — nicotinsäure 489, 490.
Methyltetrahydro-nicotin-säuremethylester 490, 491.
 — nicotinsäuremethylesterhydroxymethylat 490.
 — papaverin 252.
 — picolin 33.
 — picolinsäure 488.
 — pyridincarbonsäure 488, 489, 490.
Methyltetrahydropyridin-carbonsäure-äthylester 489.
 — hydroxymethylat 490, 491.
 — methylester 489, 490, 491.
 — methylesterhydroxymethylat 490.
Methyltetrahydrotoluchinolin 110; s. a. 109.
Methyltetramethoxy- s. Tetramethoxymethyl-.
Methyltetramethylenimin 26.
Methyltoluidino- s. Toluidino-methyl-.
Methyltoluyloxy- s. Toluyloxymethyl-.
Methyl-tolylchinolincarbon-säurenitril 521.
 — tolylcyanchinolin 521.
 — triacetamin 274.
 — triäthylpyrrol 53.
 — trichloräthylpyrrolchinolin 157.
 — trichlorpropenylchinolin 158.
Methyltrimethylen-dioxindol 460.
 — dioxindolcarbon-säure-äthylester 612.
 — imin 4.
 — indolin 133.
 — isatin 410.
 — isatinphenylhydrazon 410.
 — oxazolidin 263.
Methyltrinitro- s. Trinitro-methyl-.
Methyltrioxo- s. Trioxo-methyl-.
Methyltryptophan 678.
Methylvinyl-benzylisoindoliniumhydroxyd 92.
 — benzylpiperidiniumhydroxyd 9.
 — benzylpyrrolidiniumhydroxyd 4.
 — diacetonalalkamin 194.
 — diacetamin 271.
 — oxyäthylisoindoliniumhydroxyd 92.
 — piperidin 34.
Methylxylenindoliniumhydroxyd 102.
Monocamine 624.
Monocarbonsäuren 483.
 — Aminoderivate 675.
Monocarbonsäuren, Azoderivate 700.
 — Hydrazinoderivate 691.
 — Sulfonsäuren 623.
Monohydrazine 688.
Monooxyverbindungen 262.
 — Aminoderivate 658.
 — Azoderivate 699.
 — Sulfonsäuren 622.
Monooxyverbindungen 188.
 — Aminoderivate 652.
 — Azoderivate 696.
 — Hydroxymercuriderivate 705.
 — Sulfonsäuren 620.
Monosulfonsäuren 616.
 — Aminoderivate 685.
Morpho-thebain 251.
 — thebaindimethyläther 251.

N.

- Naphthalimid** 416.
Naphthalin-azodioxypyridin 698.
 — azoindolizin 695.
 — azoocychnolin 697.
 — azopyrrocolin 695.
 — dibromindolindigo 427.
 — dicarbonsäureanil 416.
 — dicarbonsäureimid 416.
 — indolindigo 427.
 — indolindolignon 427.
 — sulfonylmethyltryptophan 679.
 — sulfonyltetrahydrochinaldin 108.
Naphthalsäureimid 416.
Naphthalyldiazin 416.
Naphth-indol 162.
 — indolcarbon-säure 514.
 — indoxyl 227.
 — isatin 415.
 — isatinchlorid 312.
Naphtho- s. a. Benzo-.
Naphtho-chinolin 172.
 — chinolindicyanid 172.
 — dioxindol 463.
 — dioxindolcarbon-säure-äthylester 613, 614.
 — dioxindolcarbon-säure-methylester 613.
 — lactam 310.
 — styryl 310.
 — styrylchinon 438.
Naphthoxindol 310.
Naphthoyl-pyridin 320.
 — tetrahydrochinaldin 107.
Naphthylamino-bernsteinsäurenaphthylimid 667.
 — oxoindolenin 660.
 — phthalimid 390.

- Naphthyl-chinolincarbonsäure 523.
 — cinchoninsäure 523.
 — dioxindol 468.
 Naphthyl-dioxophenyl- s. Dioxophenylnaphthyl-.
 Naphthyl-imesatin 352.
 — nitrosaminobernsteinsäure-
 naphthylimid 667.
 Naphthylphenyl- s. Phenyl-
 naphthyl-.
 Naphthyl-phthalimid 367.
 — phthalylhydrazin 390.
 — pyridiniumhydroxyd 75.
 — pyridylketon 320.
 Nicotinsäure 503.
 Nicotinsäure-betain 504.
 — carboxymethylamid 503.
 — chlorbenzylhydrazid 504.
 — chlorid 503.
 — hydroxymethylat 504.
 — methylbetain 504; Ammo-
 niumbase 504.
 — vanillalhydrazid 504.
 Nicotinursäure 503.
 Nipecotinsäure 485.
 Nitramine 702.
 Nitramino-methylpyridin 703.
 — pyridin 702.
 Nitro-acetaminocarbazol 643.
 — acetaminochinolin 638.
 — acetoxymethylpiperidin 11.
 — acetoxymethylphenylisato-
 gen 465.
 — acetylindolizin 299.
 — acetylphenylpiperidin 14.
 — acetylpyrrocolin 299.
 — acridin 172.
 — acridon 313.
 — äthoxychinolin 220.
 — äthoxypyridin 202.
 — äthylcarbazol 168.
 — aminobenzoessäurepiperi-
 did 22.
 — aminochinolin 637, 639.
 — aminomethylpyridin 633.
 — aminophenylbuttersäure,
 Lactam 293.
 — aminopyridin 631.
 — anilinophthalimid 389.
 — anthrachinonbenzylacri-
 don 446.
 — benzalaminocarbazol 166.
 — benzaldehyddiphenyl-
 hydrazon 166.
 — benzaldehyddindogenid 318.
 — benzalindoxyl 318.
 — benzalpicolid 426.
 — benzaminochinolin 638.
 — benzaminophenylisopro-
 pylpiperidin 20.
 — benzaminopiperidinopro-
 pylbenzol 20.
 — benzocarbazol 179.
 Nitrobenzoessäure-dipiperi-
 dinoisopropylester 21.
 — methylpiperidinomethyl-
 äthylcarbinester 11.
 — piperidinoäthylester 9.
 Nitrobenzol-azobenzocarbazol
 696.
 — azooxychinolin 697.
 — sulfonyltetrahydrochinal-
 din 108.
 Nitrobenzoyl-dimethoxycar-
 bomethoxybenzaltetra-
 hydroisochinolin 564.
 — oxymethylpiperidin 188.
 — oxymethyltetrahydrochi-
 nolin 206.
 — oxyphenylisatogen 466.
 — oxypropylanhydronorek-
 goninäthylester 498.
 — oxypropylnorekgonidin-
 äthylester 498.
 — tetrahydrochinaldin 107.
 — tetrahydrochinolin 98.
 — tetrahydroisochinolin 100.
 Nitrobenzyl-chinoliniumhydr-
 oxyd 140.
 — indoxyl 229.
 — phthalimid 366.
 — picoliniumhydroxyd 83,
 84.
 — pyridiniumhydroxyd 75.
 — succinimid 329.
 Nitro-bisacetaminopyridin
 648.
 — bisdimethylaminophenyl-
 oxindol 664.
 — carbazol 168.
 — carbazoldisulfonsäure 619.
 — carbazolsulfonsäure 618.
 — carbostyryl 219, 220.
 — carbostyryläthyläther 220.
 — carbostyrylmethyläther
 219.
 — cinnamoylphenylisindolin
 93.
 — diaminopyridin 647.
 Nitrodimethoxy-methyliso-
 carbostyryl 472.
 — methylisochinolon 472.
 — oxomethyltetrahydroiso-
 chinolin 471.
 Nitrodimethyl-benzoylenpyr-
 rolidon 411.
 — benzoylenpyrrolon 413.
 — carboxyphenylpyrrolon
 578.
 — pyrrol 43.
 Nitro-dioxychinolin 243.
 — dioxy-pyridin 239.
 — diphenylacetyldihydro-
 acridin 185.
 — diphenyldihydroacridin
 185.
 — galipin 251.
 — isatin 362.
 Nitro-isatinchlorid 296.
 — isatogensäuremethylester
 576.
 Nitromethoxy-acetoxy-
 phthalsäureanil 477.
 — chinolin 219.
 — dimethoxyphenäthyl-
 chinolin 251.
 — methylindol 127.
 — phenylisatogen 465.
 Nitromethyl-acetylindol 300.
 — acetylphenylpiperidin 14.
 — acridin 173.
 — acridon 314.
 — äthylacetoxymethylisato-
 gen 466.
 — benzolsulfonyltetrahydro-
 chinaldin 108.
 — benzoylindolin 103, 104.
 — carbazol 168.
 — carbazolsulfonsäure 618.
 — carbostyryl 297.
 — chinolin 151.
 — chinolinhydroxymethylat
 152.
 — chinolon 297.
 — cyandihydrochinolin 507.
 — dihydrocinchoninsäure-
 nitril 507.
 — indol 127.
 — indolin 103, 104.
 — pyridon 279.
 Nitro-nitraminopyridin 703.
 — nitrophenylisatogen 317.
 — oxidoxophenylindolin
 316.
 — oximinophenylindolenin-
 oxyd 317.
 Nitrooxo-acetoxyphenyl-
 indoleninoxid 465.
 — benzoyloxyphenylindole-
 leninoxid 466.
 — indolenincarbonsäure-
 methylesteroxid 576.
 — methoxyphenylindolenin-
 oxyd 465.
 — methyläthylacetoxymethyl-
 phenylindoleninoxid 466.
 — nitrophenylindoleninoxid
 317.
 — oxyphenylindoleninoxid
 465.
 — phenylindoleninoxid 316.
 — phenylindolin 229.
 — sulfophenylindoleninoxid
 623.
 — tolylindoleninoxid 319.
 Nitrooxy-benzylpiperidin 11.
 — carbomethoxynaphthyl-
 benzylpyridinium-
 hydroxyd 78.
 — chinolin 219, 220.
 — methoxyphthalsäureanil
 477.
 — methylindol 127.

- Nitrooxy-phenylindol 229.
 — phenylisatogen 465.
 — pyridin 202.
 Nitro-papaverin 258.
 — phenacylpyrrol 308.
 Nitrophenyl-carbazol 168.
 — chinolincarbonsäure 520.
 — cinchoninsäure 520.
 — imesatin 352.
 — indoxyl 229.
 — isatogen 316, 317.
 — isatogenoxim 317.
 — isatogenoximacetat 317.
 — mercaptopiperidin 23.
 — methylchinolyläthylen 180.
 — pentamethylenthiohydroxylamin 23.
 — phthalimid 366.
 — phthalylhydrazin 389.
 — pyrrolaldehydnitroanil 280.
 — succinimid 329.
 Nitro-phthalsäureanil 398.
 — phthalylacridon 446.
 — piperidin 24.
 Nitropiperidino-acetaminosäureäthylester 17.
 — acetophenon 14.
 — benzoessäure 18.
 — benzonitril 18.
 — methylacetophenon 14.
 Nitro-propionylcarbazol 168.
 — pyridin 81.
 — pyridon 202.
 — pyridylnitramin 703.
 — pyrrol 41; dimeres 41.
 — pyrrolcarbonsäure 493.
 Nitroso- s. a. Isonitroso-, Oximino-.
 Nitroso-anisdiacetamin 458.
 — apomorphin 472.
 — benzaldiacetamin 295.
 — benzoyloxypiperidin 189.
 — butyrdiacetamin 274.
 — camphidon 277.
 — carbazol 166.
 Nitrosochlor- s. Chlornitroso-.
 Nitroso-cinnamaldiacetamin 304.
 — coniin 31.
 — diaminopyridin 434.
 Nitrosodimethyl-äthylpiperidin 273.
 — carboxyphenylpyrrolon 577.
 — hexylpiperidon 275.
 — isobutylpiperidon 275.
 — isopropylpiperidon 275.
 — methoxyphenylpiperidon 458.
 — phenylpiperidon 295.
 — propylpiperidon 274.
 — styrylpiperidon 304.
 — tolylpiperidon 295.
 Nitroso-dioximinotrimethylpiperidon 433.
 — dioxyporphin 472.
 — dioxypyridin 434.
 — guvacin 490.
 — indol 296.
 — isobutyrdiacetamin 275.
 — isovalerdiacetamin 275.
 — metanicotin 634.
 — methylbenzaldiacetamin 295.
 — methyltetrahydrochinolin 108.
 — nitromethylindolin 103, 104.
 — nitrotetrahydrochinolin 98.
 — önanthdiacetamin 275.
 — oxychinolin 405.
 — oxyphenylindol 229.
 — oxytetramethylpiperidin 195.
 — oxytrimethylpiperidin 194.
 — phenylindol 315.
 — phthalimidin 292.
 — piperidin 24.
 — propiondiacetamin 273.
 — pseudogranatolin 200.
 — pyrrol 277.
 — pyrrolschwarz 277.
 — tetrahydropyridincarbonssäure 490.
 — tetramethylpiperidon 274.
 — triacetamin 274.
 — trimethylpiperidon 272.
 — trimethyltetrahydrochinolin 118.
 — tropigenin, Hydrat 196.
 — vinylacetamin 272.
 Nitro-sulfofenylisatogen 623.
 — tetrahydroacridin 159.
 — tetrahydrochinolin 98.
 — toluolsulfaminochinolin 639, 640.
 — tolylisatogen 319.
 Nomenklatur: Apomorphin 246.
 — Carbazim 313.
 — Isatogen 296.
 — Pyrrocolin 120.
 Nonylphenylpyridin 161.
 Nor-atropin 197.
 — coralydin 256.
 — ekgonidin 498.
 — ekgonidinäthylester 498.
 — hemipinsäureanil 477.
 — hyoscyamin 197.
 — tropan 34.
 — tropancarbonsäureäthylester 491.
 — tropancarbonsäurenitril 34.
 — tropanol 196.
 — tropencarbonsäure 498.
 — tropin 196.
 Novatophan 521.
 Novatophan K 518.
- O.
 Octyl-isochinoliniumhydroxyd 144.
 — tetrahydroisochinolin 99.
 Oktachloracridon 313.
 Oktahydro-indol 35.
 — metanicotin 627.
 Opsopyrrol 44.
 Oxalsäureäthylesterpiperidindichlorphenylhydrazon 16.
 Oxalyl-bispyridiniumhydroxyd 77.
 — dianthranil 289.
 — dianthranilsäure, Dilactam oder Diazlacton 289.
 — dicarbazol 165.
 — tetrahydrochinolin 408.
 Oxamidsäurepiperidindichlorphenylhydrazon 16.
 Oxido-oxophenylindolincarbonsäureäthylester 580.
 — propylpyrrol 40.
 Oximino- s. a. Isonitroso-.
 Oximino-acetylchinolin 412.
 — äthylchinolylketon 412.
 — benzylchinolylketon 425.
 — diphenylcyanpyrrolin 688.
 — diphenylpyrrolincarbonssäurenitril 688.
 — indolenin 296.
 — indolenincarbonssäuremethylesteroxid 576.
 — indoxyl 353.
 — methylchinolylketon 412.
 — oxindol 353.
 — phenylindolenin 315.
 Oximinophenylindolenincarbonssäureäthylesteroxid 581.
 — carbonssäurenitriloxid 581.
 — oxyd 316.
 Oximino-phenylphthalimidin 366.
 — phthalid 387.
 — phthalimidoacetone 374.
 — propionylchinolin 412.
 — pyrrolenin 277.
 — thiophthalid 398.
 — vinylchinucidin 286.
 Oxindol 289.
 Oxindolaldehyd 399.
 Oxindolaldehyd-anil 399.
 — azin 400.
 — carboxyanil 400.
 — oxim 400.
 — phenylhydrazon 400.
 — tolylimid 400.
 Oxindol-anil 290.
 — sulfonsäure 622.
 Oxo-acetylbenzoylmethylenindolin 442.
 — äthylidihydrochinolin 224.

- Oxo-äthyl**diphenyltrime-
 thylenimincarbonsäure-
 äthylester 575.
 — amine 658.
 — aminodimethyltetrahydro-
 pyridincarbonsäureamid
 684.
 — aminoformylbenzoyliso-
 indolin 593.
 — anilinoindolenin 660.
 — benzalindolin 318.
 — benzoindolin 227, 310.
 — benzolazoindolin 699.
 — benzoylendihydrochinolin-
 carbonsäure 615.
 — benzylindolin 229.
 — butenylpyrrol 289.
Oxobutyl- s. a. Butyryl-.
Oxo-butylpyrrolidin 272, 273.
 — carbäthoxycyanpyrrolidy-
 lidenpropionsäureäthyl-
 ester 605.
 — carbonsäuren 570.
 — carboxyphenyltetrahydro-
 chinolincarbonsäure 594.
 — chinolyläthylcincholi-
 ponäthylester 661.
 — chinolylpropionsäureäthyl-
 ester 578.
 — diacetylmethylenindolin
 438.
Oxodiäthylbenzoylenpyrrolin-
 carbonsäure-äthylester
 592.
 — methylester 592.
Oxodiäthyl-dihydrochinolin
 226.
 — pyrrolinylbenzoesäure 578.
Oxodichlorphenylhydrazono-
 propylpyridin 57.
Oxodihydro-acridin 312.
 — benzophenanthridin 233,
 234.
 — chinolin 219, 220.
 — chinolincarbonsäure 553,
 554.
 — indol 212; s. a. 289.
 — isochinolin 223.
 — isochinolincarbonsäure
 557.
 — lutidincarbonsäure 573.
 — phenanthridin 228.
 — pyridin 202, 203.
 — pyridincarbonsäure 549.
Oxodiisopropylpiperidindi-
 carbonsäurediäthylester
 593.
Oxidimethyl-äthylpyrrolidin
 273.
 — aminoanilinoindolenin 660.
Oxidimethylbenzoylenpyrro-
 lincarbonsäure-äthylester
 591.
 — amid 591.
 — methylester 591.
Oxidimethyl-benzoylenpyrro-
 lincarbonsäurenitril 592.
 — dihydrochinolin 225.
 — dihydropyridin 204.
 — dihydropyridincarbon-
 säure 573.
 — indolin 294.
 — isobutylpiperidin 275.
 — isopropylpiperidin 275.
 — phenyldihydrochinolin 232.
 — phenylpiperidin, Oxim und
 Nitrophenylhydrazon
 295.
 — pyrrolinylbenzoesäure 577.
Oxidiphenyl-bisoxypyphenyl-
 pyrrolin 475.
 — dihydrochinolin 236.
 — dihydropyridin 233.
 — pyrrolin 232.
 — pyrrolincarbonsäurenitril
 582.
Oxo-formylindolin 399, 459.
 — hexahydrochinolin 205.
Oxohydrazonodimethyl-
 carbomethoxybenzoyl-
 pyrrolidin 333.
 — pyrrolidin 332.
Oxoimino-cyanpyrrolidin-
 essigsäurenitril 595.
 — dihydrobenzoanthracen
 324.
 — dimethylbenzoylenpyrro-
 lidin 438.
 — dimethylcyanpiperidin-
 carbonsäureamid 596.
 — dimethylpiperidindi-
 carbonsäureamidnitril
 596.
 — diphenylpyrrolidincarbon-
 säureäthylester 591.
Oxoiminomethyläthyl-cyan-
 piperidincarbonsäure-
 amid 597.
 — piperidindicarbonsäure-
 amidnitril 597.
Oxoiminomethyldihydro-
 benzoanthracen 324.
Oxoiminomethylpenta-
 methylen-cyanpiperidin-
 carbonsäureamid 602.
 — piperidindicarbonsäure-
 amidnitril 602.
Oxoimino-oximinotetrahydro-
 chinolin 436.
 — pentamethylencyanpiperi-
 dincarbonsäureamid 600.
 — pentamethylenpiperidin-
 dicarbonsäureamidnitril
 600.
 — pyrrolidincarbonsäure-
 äthylesteressigsäureamid
 595.
 — triphenylpyrrolidin 420.
Oxoindenolindigo 443.
Oxoindenochinolincarbon-
 säure 583.
Oxoindolenin-carbonsäure-
 äthylesteroxyd 576.
 — carbonsäuremethylester-
 oxyd 576.
 — oxyd (Bezeichnung) 296.
Oxo-indolin 212, 289.
 — indolincarbonsäure 552.
 — indolynylzimtsäure 560.
 — isoindolin 291.
 — isopropylphenylindolenin-
 carbonsäurenitriloxyd
 582.
Oxomethoxy-chinolyliiso-
 buttersäureäthylester
 613.
 — chinolylpropionsäureäthyl-
 ester 612.
 — phenylcyanindoleninoxyd
 614.
Oxomethyläthylbenzoylen-
 pyrrolincarbonsäure-
 äthylester 592.
 — methylester 592.
Oxomethyl-äthylidihydro-
 chinolin 226.
 — äthylidihydropyridin 205.
 — äthylpyrrolinylbenzoe-
 säure 578.
 — anilinoindolenin 660.
 — benzalindolin 320.
 — carbäthoxycyanpyrro-
 lidylidenpropionsäure-
 äthylester 606.
 — diäthylpyrrolidin 274.
 — dihydrochinolin 223, 224.
 — dihydropyridin 203.
 — hexahydrochinolin 208.
 — iminophenylpyrrolin 405.
 — indolin 293.
 — isoindolin 293.
Oxomethylphenyldihydro-
 acridin 324.
 — chinolin 232.
 — chinoliniumhydroxyd 230.
Oxomethyl-phenylpyrrolin
 224.
 — piperidin 263.
 — propyldihydrochinolin 226.
 — pyrrolinylidenessigsäure
 572.
 — tetrahydrochinolin 293.
 — triphenyltrimethylenimin
 314.
Oxonaphthylaminoindolenin
 660.
Oxonitrimino-dimethylpyrro-
 lincarbonsäureäthylester
 588.
 — methylpyrrolincarbon-
 säureäthylester 588.
Oxonitro-benzylindolin 229.
 — phenylhydrazonophenyl-
 pyrrolin 406.

- Oxonitrop¹ anylindolenin-
oxyd 317.
- Oxooximino-dimethyl-carb-
äthoxybenzoylpyrrolidin
333.
- carbomethoxybenzoyl-
pyrrolidin 333.
- pyrrolidin 332.
- pyrrolincarbonssäure 588.
- pyrrolincarbonssäureäthyl-
ester 588.
- Oxooximino-methyläthyl-
pyrrolin 340.
- methylpyrrolincarbon-
ssäureäthylester 588.
- phenylpyrrolin 406.
- pyrrolin 336.
- Oxopentenylpyrrol 289.
- Oxophenyl-benzalindolin 319.
- dihydroacridin 235.
- dihydrochinolin 230, 231.
- dimethyläthylpyrrol-
propylen 311.
- dimethylpyrrolpropylen
311.
- Oxophenylhydrazono-ben-
zoylindolin 697.
- dimethylpyrrolidin 332.
- diphenylpyrrolin 421.
- indolin 696.
- phenylpyrrolin 406.
- phenyltolylpyrrolin 422.
- Oxophenylindolenin 315.
- Oxophenylindolenin-carbon-
säurenitriloxyd 581.
- carbonssäureoxyd 580.
- oxyd 316.
- Oxophenyl-indolin 228.
- indolinyphenylindolyl-
äther 464.
- isoindolin 314.
- pyrrolpropylen 310, 311.
- tollypyrrolin 320.
- tollypyrrolincarbonssäure-
nitril 582.
- Oxo-phthalylldihydrophen-
anthridin 475.
- piperidin 262.
- Oxopiperidino-dihydrofuran-
carbonssäureäthylester 22.
- phenylheptylen 14.
- Oxopropyl- s. a. Acetonyl-,
Propionyl-.
- Oxo-propylpiperidin 265, 266,
268.
- pyrrolidincarbonssäure 570.
- Oxopyrrol-amylen 289.
- butylen 289.
- essigsäure 572.
- propionsäure 572.
- Oxo-sulfonsäuren 622.
- tetrahydrochinolin 293.
- tetrahydrochinolylhepta-
dienylidentetrahydro-
chinoliniumhydroxyd 97.
- Oxo-tetramethylpiperidin 273.
- tetraphenyltetrahydro-
pyridin 328.
- tolyldihydrochinolin 232.
- tolylindolenincarbonssäure-
nitriloxyd 581.
- Oxotrimethyl-benzalpiperidin
305.
- dihydrochinolin 226.
- piperidin 271.
- pyrrolidin 265.
- pyrrolidincarbonssäure-
methylester 572.
- Oxotriphenylmethoxyphenyl-
tetrahydroxyridin 469.
- Oxoverbindungen s. Monooxo-
verbindungen, Dioxo-
verbindungen usw.
- Oxy-acetaminochinolin 653,
654.
- acetoxychinolin 242.
- acetyldiphenylcyanpyrrol
560.
- acetylindol 213.
- acridin 228.
- acridinoxyd 312.
- acridon 312.
- Oxyäthoxy-pyridincarbon-
ssäure 562.
- pyridon 454.
- pyridoncarbonssäure 607.
- Oxyäthyl-acetylchinolin 462.
- benzoylchinolin 466.
- chinolin 224, 225.
- dimethylphenylphthal-
imidin 458.
- indol 218.
- phenyldihydroacridin 182.
- phthalimid 368.
- piperidin 189, 190.
- propylchinolin 227.
- pyridiniumhydroxyd 75.
- pyrrol 201.
- pyrrolidin 189.
- tolylphthalimidin 458.
- trimethylphenylphthal-
imidin 458.
- Oxyamine 652.
- Oxyamino-äthylchinolin 654.
- benzocarbazol 656.
- benzylpiperidin 21.
- chinolin 653.
- methoxyphenäthylpyridin
658.
- pyrrolidoncarbonssäure-
oxymalonsäure 685.
- triphenyldihydroxyridin
236.
- Oxyamyl-piperidin 11.
- pyrrol 40.
- pyrrolidin 4.
- Oxyanilinoäthyl-carbazol 642.
- carbazolsulfonsäure 643.
- Oxyanilino-carbazol 642.
- carbazolcarbonssäure 679.
- carbazolcarbonssäureäthyl-
ester 680.
- carbazolsulfonsäure 163.
- formylprolin 545, 546.
- pyridin 629.
- thioformylprolin 545, 546.
- Oxy-anthracendicarbonssäure-
imid 425.
- anthrapyridon 473.
- azochinolin 698.
- azoverbindungen 696.
- Oxybenzal- s. a. Salicylal-.
- Oxybenzalamino-carbazol 167.
- naphthalimid 417.
- piperidin 25.
- Oxybenzaldehyd- s. a. Salicyl-
aldehyd-.
- Oxy-benzaldehyddiphenyl-
hydrazon 167.
- benzaminopiperidon 673.
- benzhydrylbenzoylpyridin
468.
- benzhydrylpyrrol 232.
- Oxybenzo-acridoncarbonssäure
615.
- carbazol 233.
- carbazolsulfonsäure 620.
- indol 227.
- Oxybenzol-azochinolin 697.
- azoindol 696.
- azomethylpyrrolcarbon-
ssäureäthylester 701.
- sulfonsäurepiperidid 24.
- sulfonylpiperidin 24.
- Oxybenzophenanthridin 233,
234.
- Oxybenzoyl- s. a. Benzoyloxy-,
Salicyl-.
- Oxybenzoylen-carbostyryl 473.
- chinolin 467.
- chinolincarbonssäure 615.
- Oxybenzoyl-indol 213.
- oxybenzoylindol 240.
- oxythionindolin 455.
- tetrahydrochinolin 206.
- Oxybenzyl-chinolin 232.
- indol 229.
- phthalimid 370.
- phthalimidin 292.
- Oxy-bisdijodoxyphenyl-
phthalimidin 474.
- bisoxyphenylphthalimidin
474.
- brombenzolazochinolin
697.
- brommethylochlinolin 223.
- butylpiperidin 10.
- butylpyrrolidin 195.
- carbazol 228.
- carbazoldisulfonsäure 620.

- Oxycarbomethoxynaphthyl-**
 benzylpyridinium-
 hydroxyd 78.
Oxycarbonsäuren 544.
 — Aminoderivate 684.
 — Azoderivate 701.
Oxy-carbostyryl 242.
 — carbostyrylcarbonsäure
 553.
Oxy-carbostyrylcarbonsäure-
 anilid 554.
 — nitril 563.
Oxycarboxyphenyl-chinolin-
 carbonsäure 567.
 — cinchoninsäure 567.
Oxy-chinaldin 223.
 — chinaldinsäure 553.
 — chinolin 219, 220, 221.
Oxychinolin-carbonsäure 553,
 554, 556.
 — carbonsäureäthylester 554,
 556.
 — carbonsäureamid 554.
 — carbonsäureanilidoxyd
 554.
 — carbonsäureoxyd 553.
 — dicarbonsäureamid 566.
 — sulfonsäure 620.
Oxy-chinoloncarbonsäure
 553.
 — chinoloncarbonsäureanilid
 554.
 — chinolyläthylcincholoipon-
 äthylester 655.
 — chinolylessigsäure 557.
 — chlordinitrophenyl-
 dihydroisochinolin 145.
 — chlortribromphenyl-
 dihydroxyridin 73.
 — cinchoninsäure 554.
 — cinchoninsäureäthylester
 554.
Oxycyan-hexahydrochinolon
 608.
 — indolincarbonsäure 538.
 — indolincarbonsäureamid
 538.
 — indolincarbonsäure-
 benzoylamid 538.
 — lutidin 550.
 — picolincarbonsäureäthyl-
 ester 566.
Oxy-dehydronorcoralydin
 481.
 — diäthylchinolin 226.
 — diäthylpyrroldicarbon-
 säurediäthylester 531.
 — diaminochinolin 653.
 — dihydrochinolin 214.
Oxydimethoxy-aporphenin 250.
 — benzoxylaporphin 255.
 — dimethyltetrahydro-
 isochinolin 249.
Oxydimethoxy-isochinolincar-
 bonsäure 566.
 — phenylbenzochinolin-
 carbonsäure 568.
 — phenylbenzocinchonin-
 säure 568.
Oxydimethyl-aminopropyl-
 indol 653.
 — carboxycarbäthoxy-
 pyrroleninylnbernstein-
 säureäthylester 569.
 — chinolin 225.
 — chinolincarbonsäure 557.
 — indol 218.
 — isobutylpiperidin 195.
 — isopropylidentetrahydro-
 acridin 228.
 — isopropylpiperidon 453.
 — nicotinsäure 550.
 — oxindol 457.
 — phenylchinolin 232.
 — piperidin 190.
 — pyridin 204.
Oxydimethylpyridin-carbon-
 säure 550.
 — carbonsäurenitril 550.
 — dicarbonsäure 566.
Oxydimethyl-pyrrol 43.
 — pyrrolcarbonsäure 496.
 — pyrrolon 332.
 — tetrahydroacridin 227.
 — tetrahydrochinolin und
 Derivate 208, 209.
Oxydinitro-naphthyl-dihydro-
 isochinolin 146.
 — phenyl-dihydroisochinolin
 144.
 — phenylpiperidin 11.
Oxydioxo-dihydrobenzo-
 acridin 474; s. a. Benzo-
 acridonchinon.
 — diisindolinyll 593.
 — diphenylpyrrolin 436.
 — phenyloximinobenzyl-
 tetrahydroxyridin 442.
 — phenylpyrrolin 436.
 — phenyltetrahydroxyridin
 407.
 — phthalyl-dihydrobenzo-
 acridin 482.
 — tetrahydronaphtho-
 acridin, Schwefelsäure-
 ester 475.
Oxydiphenyl-acetylpyrrol 462.
 — aminoformyl-dihydro-
 chinolin 214.
 — benzoylpyrrol 422.
 — chinolin 236.
 — chinolypropan 236.
 — cyanpyridin 561.
 — cyanpyrrol 560.
 — dihydroacridin 182.
 — isopropylchinolin 236.
 — nicotinsäure 561.
 — pyridin 233.
Oxydiphenyl-pyridincarbon-
 säure 561.
 — pyrrol 232.
 — pyrrolcarbonsäureamid
 560.
 — pyrrolcarbonsäurenitril
 560.
 — pyrrolin 644.
 — tolylpyrrol 231.
Oxydiphthalyl-dihydroacridin,
 Schwefelsäureester 482.
Oxyditolyl-cyanpyridin 561.
 — nicotinsäurenitril 561.
 — pyridincarbonsäurenitril
 561.
Oxy-formylindol 459.
 — hexahydrochinolon-
 carbonsäurenitril 608.
Oxyhydroxymercurichinolin-
 carbonsäure 706.
 — sulfonsäure 706.
Oxy-hygrinsäure 546.
 — iminobenzoanthracen 324.
 — iminomethylbenzo-
 anthracen 324.
 — indol 212.
 — indolcarbonsäure 552.
 — indolylpropionsäure 553.
 — indolylzimtsäure 560; Di-
 bromid 558; Lactam 467.
 — isocarbstyryl 243.
 — isochinolin 223.
 — isochinolincarbonsäure
 557.
Oxyisopropyl-acetyllindolizin
 460.
 — acetylpyrrocolin 460.
 — phthalimid 370.
Oxy-jodphenylpyridinium-
 hydroxyd 203.
 — ketophenylpropenyl-
 indol 467.
 — laudanin 259.
 — lutidin 204.
 — lutidincarbonsäure 550.
 — lutidindicarbonsäure 566.
Oxymethoxybenzal- s.
 Vanillal-.
Oxymethoxybenzaldehyd- s.
 Vanillin-.
Oxymethoxymethyl-amino-
 äthylbenzaldehyd 241.
 — dihydroisochinolinium-
 hydroxyd 241.
 — dimethoxybenzyltetra-
 hydroisochinolin 252.
 — tetrahydroisochinolin 240.
 — veratryltetrahydro-
 isochinolin 252.
Oxymethoxy-oxoindolin 470.
 — oxoindolincarbonsäure-
 methylester 608.
 — oxomethyltetrahydro-
 isochinolin 470.
 — phenäthylpyridon 250.

- Oxymethoxyphenyl-benzo-
 chinolincarbonsäure 564.
 — benzocinchoninsäure 564.
 — dihydrobenzoacridin 248.
 — naphthocinchoninsäure 564.
 Oxymethoxy-piperidino-
 benzylnaphthoesäure-
 methylester 19.
 — propylpyrrol 40.
 — styrylpyridon 250.
 Oxymethyläthyl-chinolin 226.
 — cyanpyridin 550.
 — nicotinsäure 550.
 — pyridin 205.
 — pyridincarbonsäure 550.
 Oxymethyl-anilinopyridin 630.
 — anthrapyridon 439.
 — benzoylchinolin 467.
 — benzoylindolin 207.
 — benzylpiperidin 11.
 — carbazol 165.
 — carbostyryl 244.
 Oxymethylcarboxyphenyl-
 chinolincarbonsäure 567.
 — cinchoninsäure 567.
 Oxymethyl-chinolin 223, 224.
 — cyanhexahydrochinolon 608.
 — cyannicotinsäureäthylester 566.
 — cyanpyridon 607.
 — dihydroindol 207.
 — dihydroisochinolin 144.
 — dimethylphenylphthal-
 imidin 457.
 — diphenylpiperidin 228.
 Oxymethylenindolenin 298.
 Oxymethyl-hexahydro-
 chinoloncarbomsäure-
 nitril 608.
 — indol 217.
 — indolin 207.
 — isopropyltetrahydro-
 chinolincarbonsäure 551.
 — methoxyphenyldihydro-
 acridin 248.
 Oxymethylphenyl-acetylcyan-
 pyrrol 557.
 — acridiniumhydroxyd 235.
 — chinolin 232.
 — chinoliniumhydroxyd 230.
 — cyanpyrrol 557.
 — dihydroacridin 182.
 — piperidin 11.
 — pyridon 454.
 — pyrrol 224.
 Oxymethyl-picolinsäure 549.
 — piperidin 12, 188; Carbanil-
 säureester 189.
 — prolin 546.
 — prolinhydroxymethylat,
 Betain 546.
 — propylchinolin 226.
 Oxymethyl-pyridin 203.
 — pyridincarbonsäure 549.
 — pyridindicarbonsäure-
 äthylesternitril 566.
 — pyridoncarbomsäurenitril 607.
 — pyrrolcarbomsäureäthyl-
 ester 548.
 Oxymethyltetrahydro-acridin 227.
 — chinolin 208.
 — chinolincarbonsäure 551.
 — isochinolin 207.
 Oxymethyl-tolylphthalimidin 456.
 — tropan 200.
 Oxynaphthalinazochinolin 697.
 Oxynaphthyl-chinolincarbonsäure 561.
 — cinchoninsäure 561.
 Oxynitro- s. a. Nitrooxy-.
 Oxynitro-benzolazochinolin 697.
 — benzylindol 229.
 — piperidinobenzyl-naphthoe-
 säuremethylester 18.
 Oxynortropan 196.
 Oxyoxamine 673.
 Oxyoxobenzamino-diphenyl-
 pyrrolin 421.
 — piperidin 673.
 Oxyoxobenzo-indolenin 415.
 — indolin 463.
 Oxyoxobenzindolincarbonsäure-äthylester 613, 614.
 — methylester 613.
 Oxyoxobenzylindolin 465.
 Oxyoxocarbonsäuren 606.
 — Aminoderivate 685.
 Oxyoxodihydro-benzoacridin-
 carbomsäure 615.
 — pyridincarbonsäure 562.
 Oxyoxodimethyl-indolenin 403.
 — indolin 457.
 — indolincarbonsäureäthyl-
 ester 611.
 — indolincarbonsäuremethylester 611.
 — isopropylpiperidin 453.
 — pyrrolin 332.
 Oxyoxo-indolenin 348.
 — indolenincarbomsäure 591.
 — indolin 455.
 Oxyoxoindolincarbonsäure-
 äthylester 608.
 — carboxyanilid 609.
 Oxyoxoisindolin 456.
 Oxyoxomethyl-cyantetra-
 hydropyridin 606.
 — indolenin 401, 402.
 — indolin 456.
 — indolincarbonsäureäthyl-
 ester 610.
 Oxyoxomethyl-indolincarbonsäuremethylester 610.
 — methyltrimethylenindolin-
 carbomsäureäthylester 612.
 — oktahydrochinolincarbonsäurenitril 608.
 — phenylindolin 465.
 — phenyltetrahydrochinolin 465.
 — tetrahydropyridincarbonsäurenitril 606.
 — tolylsindolin 456.
 Oxyoxomethyltrimethylen-
 indolin 460.
 — indolincarbonsäureäthyl-
 ester 612.
 Oxyoxo-naphthylindolin 468.
 — oktahydrochinolincarbonsäurenitril 608.
 — oximinodihydroaporphin 472.
 — phenylindolin 464.
 — piperidinodiphenyl-
 pyrrolin 421.
 — pyrrolidin 453.
 — sulfonsäuren 623.
 Oxyoxotrimethylen-indolin 460.
 — indolincarbonsäureäthyl-
 ester 611.
 — indolincarbonsäureme-
 thylester 611.
 Oxyoxotrimethyl-indolenin 405.
 — pyrrolidin 453.
 Oxyoxoverbindungen 453.
 — Aminoderivate 673.
 Oxy-oxymethylchinolin 244.
 — phenanthridin 228.
 Oxyphenyl-acridin 235.
 — acridinhydroxymethylat 235.
 — äthylacetylindolizin 466.
 — äthylacetylpyrrocolin 466.
 — benzochinolincarbonsäure 581.
 — benzocinchoninsäure 561.
 — chinolin 230, 231.
 Oxyphenylchinolin-carbonsäure 559.
 — carbonsäureäthylester 559, 560.
 Oxyphenyl-cinchoninsäure 559.
 — citraconimid 338.
 — citraconisoimid 338.
 — dihydrobenzoacridin 237.
 — imesatin 352.
 — indol 228.
 — itaconimid 338.
 — maleinsäureanil 436.
 — maleinsäureimid 436.
 — mercaptooxodiphenylpyr-
 rolin 421.

- Oxyphenyl-naphthocinchoninsäure 561.
 — nicotinsäure 558.
 — phthalimid 370.
 — pyridin 227.
 — pyridincarbonsäure 558.
 — pyridiniumhydroxyd 202.
 — tartrimid 477.
 — tetrahydrochinolin 205.
 — tolylacetylpyrrol 410.
 — tolylbenzoylpyrrol 422.
 Oxyphosphazo-benzolpiperidid 25.
 — toluolpiperidid 25.
 Oxy-phthalimid 387.
 — phthalimidin 456.
 — phthalimidoacetone 374.
 — phthalimidobuttersäure 379.
 — phthalylchinolin 474.
 — phthalylidihydroacridin, Schwefelsäureester 475.
 — phthalylphenanthridin 475.
 — picolin 203.
 — picolinsäure 549.
 — piperidin 262.
 — piperidin 188.
 — piperidindicarbonsäure 565.
 Oxypiperidino-äthylchinolin 655.
 — benzyl-naphthoesäuremethylester 18.
 — formylbenzyl-naphthoesäuremethylester 19.
 — furancarbonsäureäthylester 22.
 — methoxybenzyl-naphthoesäuremethylester 19.
 — methylbenzyl-naphthoesäuremethylester 18.
 Oxyprolin 544, 545, 546.
 Oxypropyl-benzylpiperidiniumhydroxyd 10.
 — chinolin 226.
 — phthalimid 369.
 — piperidin 10, 191, 192.
 — pyridin 204.
 — pyrrol 201.
 — pyrrolidin 190.
 Oxy-pyridanthron 473.
 — pyridin 202, 203.
 Oxy-pyridin-carbonsäure 549.
 — dicarbonsäure 565.
 — hydroxyphenylat 202.
 — sulfonsäure 620.
 Oxy-pyridoncarbonsäure 562.
 — pyromekazonsäure 469.
 — pyrrolidincarbonsäure 544.
 — pyrrolidon 453.
 — sulfonsäuren 620.
 — tetrachlorphthalsäureimid 392.
 Oxytetrahydro-chinolin 205, 206.
 — chinolincarbonsäure 550.
 — isochinolin 207.
 — isochinolincarbonsäure 550.
 — pyridin 262.
 Oxytetrahydrophthalsäureimid 397.
 Oxytetramethyl-äthylpiperidin 196.
 — phenylpiperidin 212.
 — piperidin 194, 195.
 — tetrahydrochinolin 211.
 Oxy-thiophthalsäureimid 398.
 — thujamenthonisoxim 453.
 — toluolazochinolin 697.
 — tolylanthracyridon 439.
 — tolylchinolin 232.
 — trijodphthalsäureimid 396.
 Oxytrimethoxy-aporphin 255.
 — methylaporphiniumhydroxyd 255, 256.
 — tetrahydroberbiniumhydroxyd 260.
 Oxy-trimethylchinolin 226.
 — trimethylendiphtalimid 386.
 Oxytrimethyl-piperidin 190.
 — pyrrolidon 453.
 — tetrahydrochinolin 210; Derivate 210, 211.
 Oxytriphenyl-acetylpyrrol 466.
 — azaphthalan 468.
 — pyrrol 231.
 Oxyverbindungen s. Monoxyverbindungen, Dioxyverbindungen usw.
- P.
- Palmatin 260.
 Palmitylcarbazol 165.
 Papaveraldinhydroxymethylat 481.
 Papaverin 257.
 Papaverinhydroxymethylat 258.
 Papaverinol 259.
 Papaverinsulfonsäure 622.
 Papaverolintetramethyläther 257.
 Pavin 253.
 Pelargonylcarbazol 165.
 Pelletierin 268, 269.
 Pelletierin-hydrazon 269.
 — oxim 269.
 — semicarbazon 269.
 Pellotin 249.
 Pentachloropyridin-irideate 66.
 — iridiate 65.
 Pentachloropyridin 81.
 Pentamethylen-aminomethylbenzalhydrazin 25.
 — anisalhydrazin 25.
 — asparaginsäure 19.
 — benzalhydrazin 25.
 — carbamidsäureäthylester 16.
 — carbamidsäureoxyformylphenylester 16.
 — chinolin 159.
 — chinolincarbonsäure 514.
 — cinchoninsäure 514.
 — cyclopropandicarbonsäureanil 347.
 — cyclopropanetetra-carbonsäureimid, Dinitril 602.
 — dicyanocyclopropandicarbonsäureimid 602.
 — dithiocarbamidsäure 17.
 — glycin 17.
 — harnstoff 16.
 — hexamethylenammoniumhydroxyd 27.
 — hydrazin 25.
 — imin 5.
 — isoindoliniumhydroxyd 92.
 — methylenhydrazin 25.
 — oxybenzalhydrazin 25.
 — pipercoliniumhydroxyd 28.
 — piperonylidenehydrazin 26.
 — pyrrolidiniumhydroxyd 10.
 — salicylalhydrazin 25.
 — tetrahydroisocholiniumhydroxyd 100.
 — thiocarbamidsäuremethylester 17.
 — thioharnstoff 17.
 — urethan 16.
 — xylylenxylylendiamin 93.
 Pentamethyl-indoliniumhydroxyd 115.
 — methylenpyrrolin 52.
 — piperidon 274.
 — pyrrolenin 51.
 Pentanitrobenzocarbazol 179.
 Pentaoxoverbindungen 451.
 — Aminoderivate 673.
 Pentaoxyanthrachinonopyridin 482.
 Pentaoxyverbindungen 259.
 — Sulfonsäuren 622.
 Pentenylisoindolin 91.
 Perhydroindol 35.
 Phenacetyl-chinolin 322.
 — pyrrol 308.
 Phenacylidenebenzoyldihydrochinolinhydroxyäthylat 322.
 Phenacylsuccinimid 329.
 Phenäthyl-dioxophenyl-s. Dioxophenylphenäthyl-.
 Phenäthyl-phthalimid 366.
 — pyrrylketon 309.
 Phenanthrenhydrochinonchinaldyläther 223.

Phenanthridon 228.
 Phenetidinobernsteinsäure-
 äthoxyanil 667.
 Phenetolazo-dioxypyridin
 698.
 — oxychinolin 698.
 Phenol-anilinphtalein-
 anilid 675.
 — azoäthoxychinolin 698.
 — phtaleinoxim 474.
 — sulfonsäurepiperidid 24.
 Phenoxy-acetylcarbazon 166.
 — äthylaminophthalimid 390.
 — äthylphthalimid 368.
 — äthylphthalylhydrazin
 390.
 — propyltetrahydrochinolin
 96.
 — propyltetrahydroiso-
 chinolin 99.
 — pyridin 202, 203.
 — tetrahydropyridin 196.
 Phenylacetoxymethyl- s.
 Acetoxymethylphenyl-.
 Phenylacetyl- s. a. Phen-
 acetyl-.
 Phenylacetyl-cyanindoxyl
 558.
 — dioxindol 464.
 — indoxylcarbonsäureäthyl-
 ester 558.
 — phtalimidin 314.
 Phenylacridin 181.
 Phenylacridin-hydroxyäthyl-
 lat 182.
 — hydroxymethylat 182.
 — hydroxyphenylat 182.
 Phenyläthylenimin 89.
 Phenylamino- s. Aminophe-
 nyl-, Anilino-.
 Phenyl-benzaloxindol 319.
 — benzochinolin 183.
 — benzochinolin-carbonsäure
 522.
 — benzocinchoninsäure 522.
 — benzoylenindol 320, 326.
 — benzoylenindolcarbon-
 säure 583.
 Phenylbenzoyltetrahydro-
 benzo-chinolin-carbon-
 säure 522.
 — cinchoninsäure 522.
 Phenylbenzylamino- s.
 Benzylanilino-.
 Phenylbenzylimino- s.
 Benzyliminophenyl-.
 Phenyl-benzylphthalyl-
 hydrazin 390.
 — bisäthoxyphenyldicyan-
 dihydropyridin 569.
 Phenylbischlorphenyl-dicyan-
 dihydropyridin 541.
 — dihydropyridindicarbon-
 säuredinitril 541.

Phenyl-bisxylylenamino-
 phenylpropylen 94.
 — brenztraubensäure-
 piperidid 19.
 — brommaleinsäurebrom-
 anil 407.
 — bromphenylpyrrolon 298.
 — butylpentamethylenthio-
 harnstoff 17.
 Phenylcarbaminyl- s.
 Anilinoformyl-.
 Phenyl-carbazol 164.
 — carbostyryl 231.
 — carboxychinolylamino-
 methansulfonsäure 681.
 Phenylcarboxyphenyl-
 chinolincarbonsäure 541.
 — cinchoninsäure 541.
 — pyridincarbonsäure 541.
 Phenyl-chinaldin 178.
 — chinaldinsäurechlorid 517.
 — chinolin 175, 176.
 — chinolincarbonsäure 517,
 518.
 Phenylchinolincarbonsäure-
 acetonylester 519.
 — äthylester 518.
 — amid 519.
 — chlorid 517, 519.
 — isoamylester 518.
 — methylester 518.
 — naphthylester 519.
 — nitril 517, 520.
 — phenylester 518.
 — salicyloxyäthylester 519.
 — sulfonsäure 623.
 Phenylchinolincarbonyl-
 glykolsäure-äthylester
 519.
 — menthylester 519.
 Phenylchinolin-carboylsalicyl-
 säure 519.
 — carboylsalicylsäureoxy-
 äthylester 519.
 — dicarbonsäurenitril 540.
 — disulfonsäure 619.
 — hydroxymethylat 176.
 Phenylchinolon 318.
 Phenylchinolyl-äthylen 180.
 — carbinol 232.
 — diketonoxim 425.
 — keton 320, 321.
 Phenyl-chinonylindol 427.
 — chlormaleinsäureanil 406.
 — cinchomeronsäure 539.
 — cinchoninsäure 518.
 — citraconimid 337.
 Phenylcyan-acetylchinolin
 583.
 — chinolin 517, 520.
 — chinolincarbonsäure 540.
 — cinchoninsäure 540.
 — indoxyl 558.
 — isatogen 581.

Phenylcyanisatogen-oxim 581.
 — oximacetat 581.
 Phenyl-dekahydrochinolin-
 carbonsäure 509.
 — dekahydrocinchoninsäure
 509.
 — diacetylinolizin 422.
 — diacetylpyrrocolin 422.
 Phenyldichlor- s. Dichlor-
 phenyl-.
 Phenyl-dicinnamoylindolizin
 432.
 — dicinnamoylpyrrocolin
 432.
 — dijudmaleinsäureimid
 337.
 — dijudmaleinylhydrazin
 337.
 Phenyl-dimethyl- s. a. Di-
 methylphenyl-.
 Phenyl-dimethylpyridyl-
 äthylen 169.
 — hydrazin 689.
 Phenyldioxindol 464.
 Phenyldioxo- s. Dioxophenyl-.
 Phenyldioxomethyl- s. Dioxo-
 methylphenyl-.
 Phenyldioxophenylhydrazono-
 s. Dioxophenylhydr-
 azonophenyl-.
 Phenyldioxophenylimino-
 s. Dioxophenylimino-
 phenyl-.
 Phenyldioxy- s. Dioxyphenyl-.
 Phenylendiphtalimid 384.
 Phenyl-glutaconsäureanil 407.
 — glutaconsäuremethylimid
 407.
 — glutarimid 331.
 — glykolyltropein 197.
 — guanylnotropan 34.
 — homophthalimid 399.
 Phenylhydrazino-dimethyl-
 pyridin 689.
 — diphenylcyanpyrrol 691.
 — indolylzimtsäure 691.
 Phenylhydrazono-benzolazo-
 pyrrolenin 699.
 — dimethyläthylpyrrolenin
 283.
 — dimethylpyrroleninyl-
 propionsäure 573.
 Phenylhydrazonodioxo- s.
 Dioxophenylhydrazono-.
 Phenylhydrazono-diphenyl-
 cyanpyrrolin 691.
 — indolylzimtsäure 691.
 — methylindolylpentadien
 311.
 Phenylhydrazonooxo- s.
 Oxophenylhydrazono-.
 Phenyl-hydrazonotrimethyl-
 pyrrolenin 282.
 — imesatin 351.

- Phenylimino- s. a. Imino-phenyl-.
- Phenyliminobenzyl-cyan-
dihydrochinolin 507.
- cyandihydropyridin 494.
- dihydrochinaldinsäure-
nitril 507.
- dihydropicolinsäurenitril
494.
- Phenylimino-bernsteinsäure-
anil 432.
- cyclopentandionaldehyd
434.
- cyclopentandionaldehyd-
anil 435.
- indolin 290.
- phenylphthalimidin 365.
- phthalylacridan 444.
- Phenyl-indendichlorindol-
indigo 429.
- indol 172.
- indolizin 172.
- indolon 315.
- Phenylindolyl-chinon 427.
- keton 318.
- oxophenylindolinyläther
464.
- Phenyl-indoxyl 228.
- indoxylcarbonsäureäthyl-
ester 558.
- indoxylcarbonsäurenitril
558.
- indoxylsulfonsäure 622.
- isatin 355.
- isatinhydrazon 356.
- isatogen 316.
- isatogencarbonsäure 580.
- Phenylisatogencarbonsäure-
äthylester 580.
- äthylesteroxim 581.
- äthylesteroximacetat 581.
- methylester 580.
- Phenyl-isatogenoxim 316.
- isochinolin 176.
- isochinoliniumhydroxyd
144.
- isochinolylketon 321.
- isoindolin 91.
- Phenylmaleinsäure-anil 406.
- bromanil 406.
- Phenylmethoxyphenyl-aza-
hydrinden 234.
- chinolincarbonsäure 562.
- cinchoninsäure 562.
- pyridin 233.
- trimethylenpyridin 234.
- Phenylmethyl- s. a. Methyl-
phenyl-.
- Phenylmethyl-benzoylindo-
lilylthiosemicarbazid
690.
- chinolyläthylen 180.
- chinolyltriazon 703.
- Phenylmethylimino- s.
Methyliminophenyl-.
- Phenyl-methylindolylketon
319.
- naphthalindicarbonsäure-
imid 426.
- naphthochinolin 183.
- naphthocinchoninsäure
522.
- naphthylacetylpyrrolon
409.
- naphthylpyridin 183.
- naphthylpyrrolon 298.
- Phenylnitro- s. Nitrophenyl-.
- Phenylloxalelessigsäure-anil 436.
- imid 436.
- Phenylloximino- s. Oximino-
phenyl-.
- Phenylloxindol 291.
- Phenylloxy- s. a. Oxyphenyl-
Phenoxy-.
- Phenylloxymethyl- s. Oxy-
methylphenyl-.
- Phenyl-oxyphenylamino-
phenylphthalimidin 675.
- oxyphenylphthalimidin
465.
- pentamethylenimin 111.
- pentamethylenthioharn-
stoff 17.
- phenylpropionyl-dihydro-
chinolylpropionsäure 517.
- phosphonsäureanilid-
piperidid 24.
- phthalimid 365.
- phthalimidin 314.
- phthalimidinsulfonsäure
622.
- phthalylhydrazin 388.
- picolid 422.
- piperidin 28.
- piperidin 8, 111.
- piperidinobenzylketon 14.
- propionsäurepiperidid 16.
- Phenylpropionyl- s. a.
Hydrocinnamoyl-.
- Phenyl-propionylpyrrol 309.
- pyridin 157.
- pyridindicarbonsäure 539.
- pyridiniumhydroxyd 72.
- pyridintricarbonsäure 544.
- pyridyläthylen 169.
- pyridylketon 310.
- pyridyltriazon 703.
- pyridol 172.
- pyrrocolin 172.
- pyrrol 39, 148.
- pyrrolanthron 326.
- Phenylpyrrolidindicarbon-
säure-diäthylester 524.
- dimethylester 524.
- Phenyl-pyrrolketon 306.
- pyrrolvinylketon 311.
- succinimid 329.
- tetrabromphthalylhydr-
azin 395.
- Phenyltetrachlorphthalyl-
hydrazin 393.
- Phenyltetrahydro-benzo-
chinolincarbonsäure 521.
- benzocinchoninsäure 521.
- chinolincarbonsäure 516.
- cinchoninsäure 516.
- Phenylthioureidobenzoyl-
tetrahydrochinolin 635.
- Phenyltolyl-acetylpyrrolon
410.
- benzoylpyrrolon 422.
- chinolincarbonsäure 524.
- cinchoninsäure 524.
- cyanpyrrolon 582.
- pyrrolon 301, 320.
- pyrroloncarbonsäurenitril
582.
- Phenyltrimethylpiperidyl-
harnstoff 625, 627.
- thioharnstoff 625, 627.
- Phonopyrrolcarbonsäure 499.
- Phosphorsäure-dichlorid-
piperidid 24.
- ditoluididpiperidid 25.
- piperididanil, dimeres 25.
- piperididitolyimid, dimeres
25.
- Phthalanil 365.
- Phthalanil-anil 365.
- benzylimid 365.
- imid 365.
- methylimid 365.
- oxim 366.
- oximacetat 366.
- Phthal-bromimid 388.
- chlorimid 388.
- dianil 365.
- Phthalimid 362.
- Phthalimidin 291.
- Phthalimido-acetessigsäure
380.
- acetessigsäureäthylester
379, 380.
- aceton 371.
- acetoveratron 375.
- Phthalimidoacetyl-aceton 374.
- acetophenon 374.
- benzoylaceton 375.
- brommalonsäurediäthyl-
ester 381.
- chlormalonsäurediäthyl-
ester 381.
- malonsäureäthylesternitril
381.
- malonsäurediäthylester
380.
- Phthalimidoäthan-sulfinsäure
383.
- sulfonsäurechlorid 383.
- sulfonsäuremethylester
383.
- thiosulfonsäurephthalimi-
doäthylester 383.

- Phthalimidoäthoxybenzal-
malonsäurediäthylester
379.
- Phthalimidoäthyl-alkohol 368.
— mercaptan 368.
— phenyläther 368.
— phenylsulfid 368.
— phenylsulfon 368.
— phthalimidin 384.
— rhodanid 369.
- Phthalimido-amylen 364.
— benzaldehyd 372.
— benzaldehydphenylhydr-
azon 372, 373.
— benzaldoxim 372, 373.
— benzoessäureäthylester
378.
— benzoessäuremethylester
378.
— benzonitril 378.
— benzoylacetone 374.
— benzoylchlorid 378.
— benzoylcyanessigsäure-
äthylester 383.
- Phthalimidobenzoylmalon-
säure-äthylesternitril 383.
— diäthylester 383.
— dimethylester 382.
- Phthalimido-benzylphthalimi-
din 385.
— buttersäure 377.
— butylen 364.
— butyrophenon 373.
— capronsäure 378.
— cyanaminopropylmalon-
säure 386.
— desoxybenzoin 374.
— diacetylacetone 374.
- Phthalimidodiäthylacetyl-
malonsäure-diäthylester
382.
— dimethylester 382.
- Phthalimidodiäthylessigsäure
378.
- Phthalimidodimethoxy-aceto-
phenon 375.
— caprophenon 375.
— methylacetophenon 375.
— propiophenon 375.
- Phthalimido-dimethylcapro-
phenon 373.
— dimethylsulfid 371.
— dimethylsulfon 371.
— dioxyacetophenon 374.
— essigsäure 375.
- Phthalimidoessigsäure-an-
hydrid 376.
— anilid 376.
— chlorid 376.
— phenylhydrazid 376.
- Phthalimido-hydrindon 373.
— hydrozimtsäure 378.
— isobuttersäure 377.
— isobutyrophenon 373.
- Phthalimidoisobutyryl-cyan-
essigsäureäthylester 381.
— essigsäureamid 380.
— essigsäurenitril 380.
- Phthalimidoisobutyryl-
malonsäure-äthylester-
nitril 381.
— diäthylester 381.
— dimethylester 381.
- Phthalimido-isopropylacetat
369.
— isopropylalkohol 369.
— isopropylbenzoat 369.
— isopropylmercaptan 370.
— malonsäurediäthylester
379.
— methoxyacetophenon 374.
— methoxybenzalcyanessig-
säureäthylester 379.
- Phthalimidomethoxybenzal-
malonsäure-äthylester-
nitril 379.
— diäthylester 379.
— dimethylester 379.
- Phthalimidomethoxy-benzyl-
malonsäurediäthylester
379.
— caprophenon 374.
- Phthalimidomethyl-aceto-
phenon 373.
— acetylvaleriansäureäthyl-
ester 380.
— äthylacetophenon 373.
— äthylacetylcyanessigsäure-
äthylester 382.
- Phthalimidomethyläthyl-
acetylmalonsäure-äthyl-
esternitril 382.
— diäthylester 382.
— dimethylester 382.
- Phthalimidomethyl-äthyl-
essigsäure 377.
— butylketon 372.
— caprophenon 373.
— hydrinden 367.
— methoxychinolyketon
674.
— valeriansäure 378.
- Phthalimido-naphthalinsul-
fonsäurechlorid 384.
— oximinoacetone 374.
— oxyacetone 374.
— oxybuttersäure 379.
— phenacetylmalonsäuredi-
äthylester 383.
— phenylessigsäure 378.
— phenylpropionsäure 378.
— pinakolin 372.
— piperonylmalonsäuredi-
äthylester 387.
— propionsäure 376, 377.
— propionylessigsäureäthyl-
ester 380.
- Phthalimido-propionylmalon-
säurediäthylester 381.
— propionylveratrol 375.
— propiophenon 373.
— propylalkohol 370.
— propylphenylsulfon 370.
— zimtsäure 379.
- Phthaloxim 387.
Phthaloxim-acetat 387.
— äthyläther 387.
— benzoat 388.
— methyläther 387.
- Phthalsäure-anhydrid, Oxim
387.
— imid 362.
- Phthalyl-acridon 443, 446.
— acridonanil 444.
— acridonanthrachinonyl-
imid 444.
— alanin 376, 377.
— alanylchlorid 377.
— alanylmalonsäurediäthyl-
ester 381.
— benzoacridon 447.
— brommethylphenylhydr-
azin 390.
— bromphenylhydrazin 388,
389.
— carbazol 428.
— chinolon 474.
— chinolyldiazin 690.
— chlorbromphenylhydrazin
389.
— chlordibromphenylhydr-
azin 389.
— chlorphenylhydrazin 388.
— dibrommethylphenyl-
hydrazin 390.
— dibromphenylhydrazin 389.
— dichlorbromphenylhydr-
azin 389.
— dichlorphenylhydrazin 388.
— dinitrobenzidin 385.
— glycin 375.
— glycinanhydrid 376.
— glycinanilid 376.
— glycinphenylhydrazid 376.
- Phthalylglycyl-acetylacetone
374, 375.
— acetylacetoneanil 374.
— benzoylacetone 375, 376.
— chlorid 376.
— cyanessigsäureäthylester
381.
— essigsäure 380.
— essigsäureäthylester 380.
— malonsäurediäthylester
380.
- Phthalyl-hydroxylamin 387.
— indol 423.
— jodphenylhydrazin 389.
— methylphenylhydrazin 389.
— naphthalylhydrazin 418.
— naphthylhydrazin 390.
— nitrophenylhydrazin 389.

- Phthalyl-phenylhydrazin 388.
 — pyridylhydrazin 689.
 — taurinchlorid 383.
 — taurinmethylester 383.
 — tolylhydrazin 390.
 — tribromphenylhydrazin 389.
 — trichlorphenylhydrazin 388.
 Phyllo-pyrrol 51.
 — pyrrolcarbonsäure 501.
 — pyrrolidin 33.
 Physostigmol 218.
 Physostigmolmethylläther 218.
 Picolid 409.
 Picolin 82, 84, 85.
 Picolin-betain 84.
 — dicarbonsäure 535.
 — hydroxybenzylat 83.
 — hydroxymethylat 83.
 — säure 502.
 Picolinsäure-azid 503.
 — benzalhydrazid 502.
 — betain 503.
 — chlorbenzalhydrazid 502.
 — chlorid 502.
 — hydrazid 502.
 — phenylhydrazid 502.
 — vanillalhydrazid 502.
 Picolin-sulfonsäure 616.
 — tricarbonsäure 542.
 Picolylidenessigsäure 505.
 Pikryl-piperidin 8.
 — pyridiniumhydroxyd 74.
 Pinennitrolpiperidin 14.
 Pipecolin 27.
 Pipecolinsäure 484.
 Pipecolyl-carbinol 190.
 — essigsäureäthylester 487.
 — essigsäurenitril 487.
 Piperideincarbonsäure 489.
 Piperidin 5; Derivate s. a. unter Pentamethylen- u. daraus zusammen- gesetzten Stichworten.
 Piperidin-aldehyddiäthylacetat 262.
 — aldehydnitrophenylhydrazon 262.
 — carbonsäure 484, 485, 486.
 Piperidincarbonsäure-äthylester 16.
 — amid 16.
 — oxyformylphenylester 16.
 — piperidinomethylamid 17.
 Piperidin-dicarbonsäure 525.
 — dithiocarbonsäure 17.
 — magnesiumhydroxyd 7.
 Piperidino-acetaminolactylaminophenetol 17.
 — acetylbrenzcatechin 15.
 — acetylchinolin 661.
 — äthylcyanaminobutan 20.
 — äthyltribrommethylphenyläther 9.
 Piperidino-äthyltrichlorphenyläther 9.
 — amylalkohol 11.
 — anthrachinoncarbonsäure 19.
 — benzalacetophenon 14.
 — benzylacetophenon 14.
 — benzylalkohol 11.
 — benzylmercaptoanthrachinon 15.
 — bernsteinsäure 19.
 — butylalkohol 10.
 — chalkon 14.
 — desoxybenzoin 14.
 Piperidinodichlorphenylhydrazonessigsäure-äthylester 16.
 — amid 16.
 Piperidino-dicyanäthylen 19.
 — dimethylcyclohexanon, Oxim 13.
 — dioxyacetophenon 15.
 — essigsäure 17.
 — essigsäuremethylbetain 18.
 — essigsäuretrichlorbutylester 17.
 — isopropylcyclopentanon, Oxim 13.
 — isotetroncarbonsäure-äthylester 22.
 — methanol 12.
 Piperidinomethyl-äthoxychinolylcarbinol 657.
 — äthoxychinolylketon 674.
 — benzylalkohol 11.
 — benzyloindolin 93.
 — chinolylcarbinol 655.
 — chinolylketon 661.
 — diäthylacetylharnstoff 12.
 Piperidinomethylenfluoren 9.
 Piperidinomethyl-indolinyloxyl 102 Anm. 1.
 — isopropylcyclohexanon, Oxim 13.
 — isovalerylharnstoff 12.
 — mercaptoanthrachinon 15.
 — methoxychinolylcarbinol 657.
 — methoxychinolylketon 674.
 — pentamethylenharnstoff 17.
 — propylcyclohexanon, Oxim 13.
 Piperidino-oxodihydrofuran-carbonsäureäthylester 22.
 — oxophenylheptylen 14.
 — oxyäthylchinolin 655.
 — oxyfurancarbonsäure-äthylester 22.
 — phenylacetophenon 14.
 — pinocamphonoxim 14.
 — propylalkohol 10.
 — propylcyanaminobutan 20.
 — propylenglykol 12.
 Piperidinopropylenglykolaminobenzoat 12.
 — bisaminobenzoat 12.
 — bisnitrobenzoat 12.
 — nitrobenzoat 12.
 Piperidino-rhodananthrachinon 15.
 — tetrahydrochinolylxylol 95 Anm.
 — trimethylbicycloheptanon, Oxim 14.
 — triphenylmethan 9.
 Piperidin-oxychlorphosphin 24.
 — seleninsäure 24.
 — sulfinsäure 24.
 — thiocarbonsäureamid 17.
 Piperidon 262.
 Piperidyl-aceton 266.
 — äthylalkohol 190.
 — magnesiumhydroxyd 7.
 — propionaldehyd 268.
 — propionsäureäthylester 487.
 — propionsäurenitril 487.
 Piperin 23.
 Piperinsäurepiperidid 23.
 Piperonylidenamino-naphthalimid 419.
 — piperidin 26.
 Piperyl-harnstoff 16.
 — hydrazin 25.
 — urethan 16.
 Platospyridinchlorid 66.
 Prolin 483.
 Prolincarbonsäurenaphthylamid 484.
 Propenylphthalimid 363.
 Propionyl-carbazol 165.
 — chinolin 308.
 — indol 302.
 Propionylmethyl- s. Methylpropionyl-
 Propionylnitro- s. Nitropropionyl-
 Propionyl-piperidin 265, 266.
 — pyridin 289.
 — pyrrol 281; Derivate 282.
 — skatol 303.
 — vinylpyrrol 289.
 Propiophenoncarbonsäure-pseudocumidid 458.
 — toluidid 458.
 — xyloidid 458.
 Propyläthyl- s. Äthylpropyl-
 Propylallyläthyl- s. Äthylpropylallyl-
 Propyl-aminobutylpiperidin 20.
 — aminopiperidinobutan 20.
 — benzochinolincarbonsäure 517.
 — benzocinchoninsäure 517.
 — benzoyltetrahydrochinolin 117.

- Propylbenzyl-dicyan-glutar-säureimid 604.
 Propylbenzylmethylphenyl- s. Methylpropylphenyl- benzyl-.
 Propyl-carbazol 164.
 — chinolin 155.
 — corydaldin 471.
 — cyanaminobutylpiperidin 20.
 — cyantetrahydrochinolin 117.
 — dihydrochinaldin, dimeres 150.
 Propyldioxo- s. Dioxopropyl-.
 Propyldioxyoxo- s. Dioxyoxo- propyl-.
 Propylenimin 3.
 Propyl-indolyketon 303.
 — isoindolin 90.
 — kairoliniumhydroxyd 96.
 Propylmethyl- s. a. Methyl- propyl-.
 Propyl-methylpyrrolidylketon 272.
 — oxymethylpyridinium- hydroxyd 77.
 — oxyppyridin 203.
 Propylpentamethylen-cyan- putrescin 20.
 — imin 30.
 — putrescin 20.
 Propyl-piperidin 30.
 — pyridiniumhydroxyd 72.
 — pyridon 278.
 — pyrrol 44.
 — pyrrolidin 3, 30.
 — pyrrolidylcarbinol 195.
 — pyrrolidylketon 272.
 — pyrrolketon 283.
 — tetrahydrochinolin 116.
 — tetrahydroisochinoly- essigsäurementhylester- hydroxyäthylat 119.
 — tetramethylen-diphthal- imid 384.
 — tetramethylenimin 30.
 — trimethylenoxazolidin 272.
 Protocatechualdehydkohlen- säurepiperidid 16.
 Pseudo-cocain 548.
 — conhydrin 191.
 — granatolin 200.
 — hyoscyamin 197.
 — laudanin 252.
 — nitrosotropigenin 196.
 — pelletierin 276.
 Pyranthridin 187.
 Pyranthridon 432.
 Pyridanthron 467.
 Pyridanthroncarbonsäure 615.
 Pyridin 54.
 Pyridinaldehyd 287, 288.
 Pyridinaldehyd, Verbindung mit schwefliger Säure 287 Z. 18 v. u.
 Pyridinaldehyd-anil 288.
 — azin 288.
 — diäthylacetal 287.
 — hydroxyäthylat, Dimethyl- aminoanil 288.
 — hydroxymethylat 288; Di- methylaminoanil und Phenylhydrazon 288.
 — nitrophenylhydrazon 288.
 — phenylhydrazon 288, 289.
 — semicarbazon 288.
 Pyridin-aldoxim 288.
 azodiaminopyridin 701.
 — azonaphthol 694.
 — azoresorein 694.
 — betain 78.
 — carbonsäure 502, 503, 504.
 — cholin 75.
 — dicarbonsäure 531, 532, 533, 534, 535.
 Pyridinhydroxy-äthylat 71.
 — benzylat 74.
 — isoamylat 72.
 — isobutylat 72.
 — methylat 71.
 — phenylat 72.
 — propylat 72.
 Pyridin-isodiazohydroxyd 702.
 — neurin 72.
 — sulfonsäure 616.
 — tetracarbonsäure 544.
 — tricarbonsäure 541, 542.
 Pyridinursäure 503.
 Pyridon 202, 203.
 Pyridon-carbonsäure 549.
 — dicarbonsäure 565.
 — imid 629, 632.
 Pyridyl-acrylsäure 505.
 — amin 629, 632.
 — aminophthalimid 689.
 — carbamidsäureäthylester 630.
 — carbinol 203.
 — chinolyldiazin 691.
 — hydrazin 688.
 — nitramin 702.
 — phenol 227.
 — semicarbazid 689.
 — urethan 630.
 Pyrindol 120.
 Pyrindolcarbonsäure 506.
 Pyro-cinchonimid 339.
 — glutamid 571.
 — mekazon 434.
 — mekazonssäure 249.
 Pyrrocolin 120.
 Pyrrocolincarbonsäure 506.
 Pyrrol 36; trimeres 38.
 Pyrrolaldazin 279.
 Pyrrol-aldehyd 279.
 — aldehydsemicarbazon 279.
 — aldoximphenyläther 279.
 — carbonsäure 492, 494.
 Pyrrolcarbonsäure-äthylester 40, 492.
 — amid 492.
 — anilid 493.
 — carboxymethylamid 493.
 — chlorid 492.
 — isoamylester 492.
 — isobutylester 492.
 — methylester 492.
 — propylester 492.
 Pyrroldicarbonsäure 525.
 Pyrrolenin s. Pyrrol.
 Pyrrolidin 3; Derivate s. a. unter Tetramethylen- und daraus zusammengesetz- ten Stichworten.
 Pyrrolidincarbonsäure 483.
 Pyrrolidonecarbonsäure 570, 571.
 Pyrrolidonecarbonyl-alanin- äthylester 571.
 — glycin 571.
 — glycinnäthylester 571.
 — leucinnäthylester 571.
 Pyrrolidyl-äthylalkohol 189.
 — isopropylalkohol 190.
 — methyläthylketon 273.
 Pyrrolin-carbonsäure 488.
 — dicarbonsäure 525.
 Pyrrol-magnesiumhydroxyd 38.
 — schwarz 36.
 Pyrroyl-ameisensäure 572.
 — chlorid 492.
 — essigsäure 572.
 — glycin 493.
 — hydroxylamin 493.
 — methylpyridiniumhydr- oxyd 659.
 Pyrrol-äthylalkohol 201.
 — formhydroxamsäure 493.
 — formhydroximsäure 493.
 — glyoxylsäure 572.
 — isopropylalkohol 201.
 — magnesiumhydroxyd 38.
 — propylenglykol 40.
 — propylenoxyd 40; dimeres 40.

Q.

Quecksilberverbindungen 705.

R.

Rhodan-äthylphthalimid 369.
 — methylphenyldihydroacri- din 234.
 — piperidinoanthrachinon 15.
 Ricinin 607.
 Ricininsäure 587.

S.

- Salicyloxychinolin 222.
 Salicylalamino-benzoyltetra-
 hydrochinolin 634.
 — carbazol 166.
 — methylbenzoylindolin 635.
 — naphthalimid 417.
 — piperidin 25.
 — pyridin 630.
 Salicylaldehyddiphenylen-
 hydrazon 166.
 Salicylaldipiperidin 14.
 Schwefelsäure-chinolyester
 219, 222.
 — indolyester 213.
 Schwefligsäurepiperidid 24.
 Scopolinsäure 525.
 Selenigsäurepiperidid 24.
 Skatol 127.
 Skatol-carbonsäure 508.
 — essigsäure 509.
 — rot 127.
 Stachydrin 483, 484; Ammo-
 niumbase 483, 484.
 Stammkerne 3.
 Stilbazol 169.
 Stilbendicarbonsäureimid 421.
 Styrolimin 89.
 Styryl-chinolin 180.
 — dimethyläthylpyrrylketon
 311.
 — dimethylpyrrylketon 311.
 — pyridin 169.
 — pyrrylketon 310.
 Succin-anil 329.
 — bromimid 331.
 — chlorimid 331.
 — imid 328.
 — imidglucosidtetraacetat
 331.
 Succinimido-acetessigsäure-
 äthylester 330.
 — acetophenon 329.
 — acetylaceton 329.
 — benzonitril 330.
 — benzoylaceton 329.
 — cyanessigsäureäthylester
 330.
 — diacetylaceton 329.
 — essigsäure 330.
 — essigsäureanilid 330.
 — essigsäurechlorid 330.
 — essigsäurephenylhydrazid
 330.
 — malonsäureäthylesternitril
 330.
 Succinodimid 331.
 Succinyl-chinolyhydrazin
 690.
 — glycin 330.
 — glycinanilid 330.
 — glycinphenylhydrazid 330.

- Succinylglycyl-acetessigsäure-
 äthylester 330.
 — acetylaceton 329.
 — chlorid 330.
 — cyanessigsäureäthylester
 330.
 — malonsäureäthylester-
 nitril 330.
 — malonsäurediäthylester
 330.
 Succinyl-hydrazin 331.
 — naphthalylhydrazin 418.
 Sulfobenzolazo- s. Benzol-
 sulfonsäureazo-.
 Sulfonsäuren 616.
 — Hydroxymercüriderivate
 706.
 Sulfophenylhydrazono-dime-
 thylacetylpyrrolenin 346.
 — dimethyläthylpyrrolenin
 283, 284, 285.
 — dimethylpyrrolenin 281.
 — dimethylpyrrolenincarbon-
 säure 572.
 — dimethylpyrroleninyl-
 essigsäure 573.
 — dimethylpyrroleninylpro-
 pionsäure 573, 574.
 — methyldiäthylpyrrolenin
 286.
 — trimethylpyrrolenin 282.

T.

- Tetra-acetylphenylchinolin-
 carboylglucose 519.
 — äthylbernsteinsäureimid
 336.
 — aminodipiperidinoarseno-
 benzol 22.
 Tetrabrom-diphthalimidodi-
 phenyl 385.
 — diphthalylbenzidin 385.
 — disuccinylbenzidin 330.
 — phthalimidoaceton 371.
 — phthalimidoazobenzol 395.
 Tetrabromphthalsäure-acet-
 aminoanil 395.
 — äthoxyanil 395.
 — anil 393.
 — benzolazoanil 395.
 — bromanil 393.
 — carboxyanil 395.
 — dibromanil 393, 394.
 — dimethylanil 394.
 — imid 393.
 — jodanil 394.
 — naphthylimid 394.
 — nitroanil 394.
 — oxyanil 395.
 — tolylimid 394.
 — tribromanil 394.
 — trimethylanil 394.

- Tetrabromphthalyl-äthyl-
 phenylhydrazin 395.
 — phenylhydrazin 395.
 — semicarbazid 395.
 — tribromphenylhydrazin
 395.
 Tetracarbonsäuren 544.
 Tetrachlor-acetoxyacetylindol
 214.
 — acetylindoxyl 214.
 — acetylindoxylsäure 552.
 — aminopyridin 631.
 — diacetylindoxyl 214.
 — isatin 359.
 — isatinphenylhydrazon 359.
 — oxyacetylindol 214.
 Tetrachlorphthalsäure-acet-
 aminoanil 392.
 — anhydrid, Oxim 392.
 — anil 391.
 — imid 391.
 — naphthylimid 392.
 — nitroanil 391, 392.
 — oxyanil 392.
 — tolylimid 392.
 Tetrachlorphthalyl-dinitro-
 benzidin 392.
 — hydroxylamin 392.
 — phenylhydrazin 393.
 Tetrachlorpyridin 81.
 Tetrahydroacridin 159.
 Tetrahydroacridin-carbon-
 säure 513.
 — carbonsäureäthylester 514.
 — carbonsäureäthylester-
 hydroxyäthylat 514.
 — carbonsäureamid 514.
 — carbonsäuremethylester
 514.
 — disulfonsäure 618.
 — sulfonsäure 617.
 Tetrahydro-atophan 516.
 — benzochinaldin 160, 161.
 — benzochinolin 159.
 — chinaldin 105, 106.
 — chinaldinomethylenca-
 mpher 105, 106, 107.
 — chinaldinopentadienyl-
 identetrahydrochinaldi-
 niumhydroxyd 106.
 — chinolin 94.
 Tetrahydrochinolin-carbon-
 säurediäthylaminoäthyl-
 ester 97.
 — magnesiumhydroxyd 95.
 — thiocarbonsäureanilid 97.
 Tetrahydrochinolon 205.
 Tetrahydrochinolyl-glyoxyl-
 säure 575.
 — magnesiumhydroxyd 95.
 — methylenecampher 97.
 — pentadienal 97.
 — pentadienyldidentetrahy-
 drochinoliniumhydroxyd
 97.

- Tetrahydro-isochinolin 99.
 — isochinolin-carbonsäure 506.
 Tetrahydroisochinolylessig-
 säurementylesterhydr-
 oxy-allylat 101.
 — butylat 101.
 — isoamylat 101.
 — isopropylat 100.
 — methylat 100.
 — octylat 101.
 Tetrahydro-isochinolylessig-
 säuremethylbetain 100.
 — lutidin 34.
 — naphthochinaldin 160.
 — naphthochinolin 159.
 — nicotinsäure 489.
 — nicotinsäureäthylester 489.
 — nicotinsäuremethylester
 489.
 — papaverin 252.
 — papaverolin 252.
 — phenyl-naphthochinolin-
 carbonsäure 521.
 — phthalsäuremethoxyanil
 347.
 — piperin 23.
 — piperinsäurepiperidid 23.
 — pyridin-carbonsäure 489.
 — pyridin-carbonsäureäthyl-
 ester 489.
 — pyridin-carbonsäure-
 methylester 489.
 — ricinin 606.
 — toluchinolin 109.
 — trigonellin 490.
 Tetrahydrotrigonellin-hydr-
 oxymethylat 491.
 — methylester 491.
 Tetrajdophenolphthaleinoxim
 474.
 Tetrajdophthalsäure-acet-
 aminoanil 397.
 — anhydrid, Oxim 397.
 — anil 397.
 — imid 397.
 — nitroanil 397.
 — oxyanil 397.
 — tolylimid 397.
 Tetrajd-phthallylhydroxyl-
 amin 397.
 — pyrrol 41.
 Tetramethoxy-aporphin 254,
 255.
 — berbin 256.
 — methylaporphiniumhydr-
 oxyd 254, 256.
 — methylberbin 256, 257.
 — methyltetrahydroberbi-
 niumhydroxyd 261.
 — oxodihydroberbin 481.
 — phenylberbin 259.
 — tetrahydroberbinium-
 hydroxyd 260.
 Tetramethyl-acridin 175.
 — äthylpiperidein 36.
 — äthyltetrahydropyridin 36.
 — benzoyltetrahydrochinolin
 120.
 Tetramethylbernsteinsäure-
 anil 335.
 — bromimid 335.
 — chlorimid 335.
 — imid 335.
 — jodimid 336.
 Tetramethyl-chinolin 157.
 — chrysanilin 651.
 — cyclopentandicarbonsäure-
 imid 346.
 — dichlormethylpyrrolenin
 52.
 — dihydroacridin 171.
 Tetramethylen-imin 3.
 — isoindoliniumhydroxyd 92.
 — piperidiniumhydroxyd 10.
 — pyrrolidiniumhydroxyd 4.
 — tetrahydroisochinolinium-
 hydroxyd 100.
 — tetrahydrooxazin 263.
 Tetramethyl-isatoid 403, 404.
 — isatoidmethyläther 404.
 — isopropylpyrrolenin 53.
 — piperidon 271, 273.
 — piperidyl-dithiocarbamid-
 säure 628.
 — pyridiniumhydroxyd 88.
 — pyrrol 49.
 — pyrrol-carbonsäureäthyl-
 ester 497.
 — pyrrolidon 265.
 — tetrahydrochinolin 118,
 120.
 — trimethylenammonium-
 hydroxyd 27.
 Tetranitro-bisnitrophenyl-
 dihydroacridin 186.
 — carbazol 168.
 — diphenyldihydroacridin
 186.
 Tetraoxoverbindungen 448.
 Tetraoxyverbindungen 252.
 — Sulfonsäuren 621.
 Tetraphenyl-pyridin 186.
 — pyrrol 186.
 Tetrapyridinplatin-salze 66.
 Tetrasulfonsäuren 619.
 Thio-benzoesäurepiperidid 16.
 — carbamidsäurephthal-
 imidoäthylester 369.
 — essigsäurepiperidid 15.
 — kohlen-säureäthylester-
 phthalimidoisopropyl-
 ester 370.
 — oxalsäureamidpiperidid 16.
 — phthalanil 398.
 — phthaloxim 398.
 — phthalsäureanhydrid,
 Oxim 398.
 Thio-phthalsäureanil 398.
 — phthallylhydroxylamin 398.
 Thujamenthonisoxim 275.
 Tolacylphthalimid 373.
 Toluchinolin 151, 152.
 Toluchinolin-dicyanid 151.
 Toluidino-anthrachinonben-
 zolacridon 672.
 — bernsteinsäuretolylimid
 666.
 — dichlorphenylhydrazono-
 acetaminodimethylpyr-
 roldicarbonsäurediäthyl-
 ester 528.
 — isochinoliniumhydroxyd
 148.
 — maleinsäuretolylimid 433.
 — methylantrapyridon 669.
 — methyloxindol 660.
 — phthalimid 390.
 Toluolazo-indolizin 695.
 — oxychinolin 697.
 — pyrrocolin 695.
 — tolylhydrazonomethyl-
 äthylpyrrolenin 699.
 Toluolsulfamino-anthra-
 chinonbenzolacridon 672.
 — chinolin 638, 639, 640.
 Toluolsulfonyl-carbazol 166.
 — dioxynipecotinsäure 562.
 — dioxypiperidincarbon-
 säure 562.
 — guvacin 490.
 — isonipecotinsäure 487.
 — naphthostyryl 310.
 — nipecotinsäure 486.
 — piperidincarbon-säure 486,
 487.
 — tetrahydrochinaldin 108.
 — tetrahydropyridincarbon-
 säure 490.
 Toluyloxymethylpiperidin
 189.
 — oxypiperidin 188.
 — picolinsäure 579.
 — pyridin 310.
 — pyridin-carbonsäure 579.
 — tetrahydrochinaldin 107.
 Toly-carbostyryl 232.
 — chinolindicarbonsäure-
 nitril 541.
 — chinolon 319.
 Tolychlor- s. Chlortolyl-.
 Tolycyan-chinolin-carbon-
 säure 541.
 — cinchoninsäure 541.
 — isatogen 581.
 Tolydimethylphenyl- s. Di-
 methylphenyltolyl-.
 Tolydioxophenyl- s. Dioxo-
 phenyltolyl-.
 Tolydioxotolylimino- s. Di-
 oxotolyliminotolyl-.

- Tolyldiphenyl- s. Diphenyl-
 tolyl-.
 Tolyl-hydrazonotoluolazo-
 methyläthylpyrrolenin
 699.
 — imesatin 352.
 — iminobernsteinsäuretolyl-
 imid 433.
 — isochinoliniumhydroxyd
 146.
 — mercaptophthalylacridon
 479.
 — mercaptophthalylbenzo-
 acridon 480.
 — nitrosaminobernstein-
 säuretolylimid 667.
 Tolyloxyäthyl- s. Oxyäthyl-
 tolyl-.
 Tolyloxydiphenyl- s. Oxydi-
 phenyltolyl-.
 Tolyloxymethyl- s. Oxy-
 methyltolyl-.
 Tolyl-pentamethylenthio-
 harnstoff 17.
 — phthalimid 366.
 — phthalylhydrazin 390.
 — pyridylketon 310.
 Tolyltrimethyl- s. Trimethyl-
 tolyl-.
 Tri- s. a. Tris-.
 Triaceton-alkamin 195.
 — amin 273.
 — aminoxim 273.
 — aminsemicarbazon 274.
 Triacetylphenolphthaleinimid
 474.
 Triäthyl-pyrrol 52.
 — tetrahydroisochinolinium-
 hydroxyd 114.
 Triamine 652.
 Triamino-bisaminophenyl-
 carbazim 665.
 — carbazolsulfonsäure 686.
 — diphenylcarbазim 665.
 — iminobisaminophenyl-
 dihydroacridin 665.
 — iminodiphenyldihydro-
 acridin 665.
 — pyridin 652.
 Triazene 703.
 Tribenzoyl-corytuberin
 254 Anm.
 — oxindol 443.
 Tribrom-anilino-phthalimid
 389.
 — anilinetetrabromphthal-
 säureimid 395.
 — cyclopropylphthalimid
 364.
 — isatin 362.
 — isatinsäure 362.
 — isopropenylphthalimid
 364.
 Tribrom-jodphenylpyri-
 diniumhydroxyd 73.
 — methylchinolin 151.
 — methylphenoxyäthyl-
 piperidin 9.
 — phenylphthalylhydrazin
 389.
 — phenyltetraabromphthalyl-
 hydrazin 395.
 — phthalimidoaceton 371.
 — pyridin 81.
 Tricarballylsäureimid 584.
 Tricarbonsäuren 541.
 Trichlor-acetaminoäthylcarb-
 azol 643.
 — äthylidenbispyridylamin
 630.
 — aminoäthylcarbазol 643.
 — anilino-phthalimid 388.
 — anilino-phthalsäureanil 668.
 — methylpicolylcarbinol 204.
 — oxyäthylindolizin 218.
 — oxyäthylpyrrocolin 218.
 — oxypropylpyridin 204.
 — oxypyridin 202, 203.
 — phenoxyäthylpiperidin 9.
 — phenylphthalylhydrazin
 388.
 — phthalylacridon 445.
 — picolinsäure 503.
 — propenylphenylchinolin
 180.
 — pyridin 80.
 — pyridincarbonsäure 503.
 — pyridon 202, 203.
 — trichlormethylpyridin 84.
 Trifluoro-aquodipyridinchrom
 62.
 — tripyridinchrom 62.
 Trigonellin und seine Ammo-
 niumbase 504.
 Triindol 123.
 Trijod-phthalsäureanhydrid,
 Oxim 396.
 — phthalsäureanil 396.
 — phthalylhydroxylamin
 396.
 Trimethoxy-benzaminome-
 thyldihydronaphthain-
 dicarbonsäureanil 675.
 — phthalsäureanil 480.
 — phthalsäureimid 480.
 — triphenylmethylpyrrol 251.
 Trimethyl-acetonylphthalimid
 372.
 — acetyl-piperidon 271.
 — acetylpyrrol 286.
 — acetyl-tetrahydrochinolin
 118.
 — acridin 174.
 Trimethyläthyl-pyrrol 45, 51;
 dimeres 51.
 — pyrrolenin 50.
 — pyrrolidin 33.
 Trimethyläthyl-pyrrolidin-
 carbonsäurenaphthyl-
 amid 33.
 — tetramethylenimin 33.
 Trimethyl-aminoisopropyl-
 pyrrolenin 628.
 — aminomethylcyclopentan-
 carbonsäure, Lactam 277.
 — anilinetrimethyloxindol
 660.
 — benzal-piperidon 305.
 — benzoindolenin 170.
 — benzoylenpyrrolon 413.
 — benzoylpyrrol 310.
 — benzoyltetrahydrochinolin
 118.
 — benzyltetrahydrochinolin
 118.
 — bernsteinsäureanil 335.
 — bernsteinsäureimid 335.
 — carbäthoxypiperidon 271;
 Oxim 272.
 — carbostyryl 301.
 — carboxybenzoylpyrrol 579.
 — chinolin 156.
 — chinolon 301.
 — chlorbenzylpiperidon 295.
 — chlormethyl-dihydropyri-
 dindicarbonsäurediäthyl-
 ester 530.
 — cyclopentandicarbonsäure-
 imid 342.
 — dekahydrochinolinium-
 hydroxyd 36.
 — dicarboxyäthylpyridi-
 niumhydroxyd, Betain
 88.
 Trimethyldihydro-chinolin,
 dimeres 153.
 — dinicotinsäurediäthylester
 529.
 Trimethyldihydropyridindi-
 carbonsäure-diäthylester
 529.
 — dinitril 530.
 Trimethylen-acetyldioxindol-
 carbonsäureäthylester
 612.
 — bisallylconiiniumhydroxyd
 31.
 — chinolin 158.
 — chinolincarbonsäure 513.
 — cinchoninsäure 513.
 — cyandioxindol 612.
 — diconiin 31.
 — dioxindol 460.
 Trimethylen-dioxindolcarbon-
 säure-äthylester 611.
 — methylester 611.
 — nitril 612.
 Trimethylen-dipiperidin 20.
 — indolin 131.
 — isatin 408.
 — isatinphenylhydrazon 408.
 — isatinsäure 575.

- Trimethylen-pyrrolidin 34.
 — tetrahydrochinolin 133.
 — tetrahydroisochinolinium-
 hydroxyd 99.
 — tetrahydrooxazin 263.
 Trimethyl-formylpyrrol 285.
 — glutaconsäureanil 341.
 — indoliniumhydroxyd 102,
 103.
 — indolizinhydroxymethylat
 131.
 — isatin 405.
 — isatinphenylhydrazon 405.
 — isoindoliniumhydroxyd
 104.
 — isopropylpyrrolenin 52.
 — methylenbenzoindolin 170.
 — methyllennaphthindolin
 170.
 — naphthindolenin 170.
 — oxindol 294.
 — oxymethyltetrahydro-
 chinoliniumhydroxyd 210.
 — pentamethylenimin 32.
 — phenyliminotrimethyl-
 phenylphthalimidin 367.
 Trimethylphenyloxyäthyl-
 s. Oxyäthyltrimethyl-
 phenyl-.
 Trimethylphenyl-phthalimid
 367.
 — pyrrolidon 294.
 — pyrrolon 303.
 Trimethyl-piperidin 32.
 — piperidon 264, 271.
 — piperidonoxim 264, 271.
 — piperidonsemicarbazon
 271.
 Trimethylpiperidyl-carbamid-
 säure 625, 626.
 — carbamidsäureäthylester
 625, 626.
 — dithiocarbamidsäure 626,
 627.
 — harnstoff 625, 626.
 Trimethyl-propylpyrrol 52.
 — pyridin 87.
 — pyridindicarbonsäuredi-
 äthylester 536.
 — pyridon 281.
 — pyridoncarbonsäure 573.
 — pyridolhydroxymethylat
 131.
 — pyrrocolinhydroxymethyl-
 lat 131.
 — pyrrol 43, 44, 45.
 Trimethylpyrrol-aldehyd 282,
 283, 285.
 — carbonsäure 496, 497.
 — carbonsäureäthylester 496,
 497.
 — dicarbonsäureäthylester
 527.
 Trimethyl-pyrroldicarbon-
 säurediäthylester 528.
 — pyrrolenin 44.
 — pyrrolidon 265.
 — pyrrolidoncarbonsäure-
 methylester 572.
 — pyrroylbenzoesäure 579.
 — pyrrolpropionsäure 501.
 — tartrimid 476.
 — tetrahydrochinolin 113,
 117.
 — tetrahydrochinolinium-
 hydroxyd 109, 110; s. &
 105.
 — tolylpyridiniumhydroxyd
 88.
 — tolylpyrrolon 304.
 Trinitro-carbostyryl 220.
 — diphenyldihydroacridin
 185.
 — methylcarbostyryl 297.
 — methylchinolon 297.
 — oxychinolin 220.
 — phenylpiperidin 8.
 — phenylpyridiniumhydr-
 oxyd 74.
 Trioxo-anilinotetrahydro-
 pyridin 434.
 — carbäthoxymethylphenyl-
 pyrrolidin 593.
 — diphenylpyrrolidin 436.
 — methylacetylpyrrolidin
 448.
 — methylbenzoylpyrrolidin
 448.
 — phenylpyrrolidin 436.
 — piperidin 249.
 — pyrrolidylphenylessig-
 säureäthylester 593.
 — tetrahydrobenzoacridin
 474.
 — tetrahydrochinolin 435.
 — tetrahydropyridin 434.
 Trioxoverbindungen 432.
 — Aminoderivate 671.
 Trioxy-anilinopiperidin, Tri-
 natriumsalz des Tri-
 schwefligsäureesters 71.
 — benzylaminonaphthalimid
 417.
 — piperidin, Trinatriumsalz
 des Trischwefligsäure-
 esters 70.
 — pyridin 249.
 — pyridon 469.
 Trioxyverbindungen 249.
 — Aminoderivate 658.
 Triphenyl-acetylpyrrol 323.
 — benzoindol 184.
 — butyldihydropyridazin
 178.
 Triphenylcarbin- s. a. Tri-
 phenylmethyl-
 Triphenylcarbinpyridinium-
 hydroxyd 75.
 Triphenylindol 183.
 Triphenylmethyl-carbazol 165.
 — chinoliniumhydroxyd 140.
 — phthalimid 368.
 — piperidin 9.
 — pyridiniumhydroxyd 75.
 — pyrrol 184.
 Triphenyl-naphthindol 184.
 — phthalimidin 325.
 — piperidinomethan 9.
 — piperidon 315.
 — pyridin 184.
 — pyrrol 176, 177, 184.
 — pyrrolon 319.
 — pyrrolmethan 184.
 Tripropylpyrrol 54.
 Tripyrrol 38.
 Tris- s. a. Tri-
 Trisanilinoformylaminindol
 291.
 Trisulfonsäuren 619.
 Tropacocain 200.
 Tropan 34.
 Tropancarbonsäure-äthylester
 491.
 — äthylesterhydroxy-
 methylat 491.
 Tropandiol 237.
 Tropanol 197.
 Tropanon 275.
 Tropasäure-ester des Methyl-
 granatolins 200; des
 Methylpseudogranatolins
 200.
 — homotropylester 201.
 — nortropylester 197.
 — tropylester 198.
 Tropen 45.
 Tropencarbonsäure 498.
 Tropidin 45.
 Tropigenin 196.
 Tropin 197.
 Tropinon 275.
 Tropoyl-tropein 198.
 — tropeinhydroxymethylat
 199; Anhydrid des
 Schwefelsäureesters 199.
 Trypaflavin 650.
 Tryptophan 677.
 Tryptophol 218.
 Tryptopholbenzoat 219.
 Turicin 548.

U.

- Ureidodimethylpyrrol-carbon-
 säureäthylester 497.
 — dicarbonsäureäthylester
 528.
 — dicarbonsäurediäthylester
 528.

Ureido-dioxophenylbenzoyl-
tetrahydropyridin 442.
— methylbenzoylindolin 635.
— methylisopropylpyrrol 46.
— methylphenylpyrrolcar-
bonsäureäthylester 513.
— trimethylpyrrolcarbon-
säureäthylester 498.
Urorosein 508.

V.

Vanillalamino-carbazol 167.
— naphthalimid 417.
Vanillindiphenylenhydrazon
167.
Verbindung $(C_8H_5N)_x$ 39.
— $C_8H_7O_3N$ 755.
— $C_8H_{11}ON$ 7.
— $C_8H_{11}O_3NS_3$, Trinatrium-
salz 70.
— $(C_8H_{10}O)_x$ 349.
— $C_8H_{14}O_2N_2$ 5.
— C_7H_9N 86.
— $C_7H_{15}O_2N_2$ 5.
— $C_7H_9O_2N_2Br$ 685.
— C_8H_7N 124.
— $C_8H_7N_2Br$ 37.
— $C_8H_9O_3N$ 39.
— $C_8H_{11}ON$ 37.
— $(C_8H_{13}O_2N)_x$ 37.
— C_8H_9N 128.
— $C_8H_{14}ON_2$ 267.
— $C_8H_{17}ON$ 192.
— $C_8H_{19}ON$ 273.
— $C_8H_{20}O_2N_2$ 30.
— $C_{10}H_{11}N$ 130.
— $C_{10}H_{11}N_3$, Hydrochlorid 39.
— $C_{10}H_{17}N$ 45.
— $C_{10}H_{11}O_2N_2$ 406.
— $(C_{10}H_{13}O_2N)_x$ 37.
— $C_{10}H_{13}O_2N_2$ 538.
— $C_{10}H_{15}N_2Cl$ 39.
— $C_{10}H_{15}O_2N_2$ 200.
— $C_{10}H_{15}ON$ 192; Hydroxy-
methylat 192.
— $C_{11}H_7N_3$ 138, 143.
— $C_{11}H_9N$ 39.
— $C_{11}H_{11}N$ 155.
— $C_{11}H_{13}N$ 131.
— $C_{11}H_9NBr_4$ 154.
— $C_{11}H_{10}NBr_3$ 154.
— $C_{11}H_{15}O_2N_2$ 139.
— $C_{11}H_{23}O_2N$, Salze 192.
— $C_{11}H_{13}ON_2Cl$ 300.
— $C_{11}H_{15}O_2N_2S_3$, Trinatrium-
salz 71.
— $C_{11}H_7ONClBr_3$ 73.
— $C_{11}H_9ONIS$ 73.
— $C_{12}H_9N_3$ 151.
— $C_{12}H_{11}N$ 39.
— $C_{12}H_{15}N$ 156.
— $C_{12}H_{15}N$ 133.
— $(C_{12}H_9O_2N)_x$ 244.

Verbindung $C_{12}H_{12}ON_2$ 80.
— $C_{12}H_{13}O_3N$ 552.
— $C_{12}H_{14}O_3N_2$ 36; Hydrat 36.
— $C_{12}H_{15}O_3N_3$ 210.
— $(C_{12}H_{15}O_4N)_x$ 590.
— $C_{12}H_{17}O_3N_3$ 38.
— $C_{12}H_{19}O_3N$ 269.
— $C_{13}H_{13}N$ 39.
— $C_{13}H_{19}N$ 116.
— $C_{13}H_9ON$ 312.
— $C_{13}H_9O_2N$ 313.
— $C_{13}H_{12}O_4N_2$ 313.
— $C_{13}H_{14}O_2N_2$ 436.
— $C_{13}H_{15}O_3N$ 552.
— $C_{13}H_{17}O_3N$ 238.
— $C_{13}H_{22}O_4N_2$ 571.
— $C_{14}H_{12}N_2$ 123.
— $C_{14}H_8O_4N_2$ 316.
— $C_{14}H_8O_4N_3$ 317.
— $C_{14}H_{10}ON_2$ 316.
— $C_{14}H_{11}O_2N_3$ 353.
— $C_{14}H_{22}NI$ 116.
— $C_{14}H_{23}ON$, Jodid 116.
— $C_{14}H_{16}ONClBr_4$ 530.
— $C_{14}H_{18}ONClBr_4$ 530.
— $C_{15}H_9N_3$ 172.
— $C_{15}H_{12}N_2$ 147.
— $C_{15}H_9O_5N_3$ 147.
— $C_{15}H_{10}O_3N_2$ 459.
— $C_{15}H_{16}O_2N$ 309.
— $C_{15}H_{18}O_3N_2$ 270.
— $C_{15}H_{19}ON$ 269.
— $C_{15}H_{20}O_4N_2S$ 147.
— $C_{16}H_4O_3$ 179.
— $C_{16}H_{10}O_2N_2$ 609.
— $C_{16}H_{13}O_3N$ 349.
— $C_{16}H_{14}O_2N_4$ 130.
— $C_{16}H_{15}ON$ 644.
— $C_{16}H_{22}O_4N_2$ 495.
— $C_{16}H_{10}O_5N_2Br_2$, Hydrat
609.
— $C_{16}H_{11}ONBr_4$ 298.
— $C_{16}H_{13}O_2N_2Br_2$ 609.
— $C_{16}H_{16}O_2NBr$ 453.
— $C_{17}H_{20}N_2$ 102.
— $C_{17}H_{13}ON$ 323.
— $C_{17}H_{13}O_4N$ 580.
— $C_{17}H_{16}O_4N$ 129.
— $C_{18}H_{14}N_3$ 138.
— $C_{18}H_{16}N_2$ 139.
— $C_{18}H_{20}N_2$ 644.
— $C_{18}H_{13}ON_2$ 163.
— $C_{18}H_{15}O_3N$ 409.
— $C_{18}H_{16}O_2N_2$ 437.
— $C_{18}H_{17}O_3N$ 437.
— $C_{18}H_{18}O_7N_4$ 129.
— $C_{18}H_{19}O_3N$ 437.
— $C_{18}H_{19}O_2Cl$ 318.
— $C_{18}H_{20}ON_2$, Chlorid 318.
— $C_{18}H_{22}O_5N_2$ 238.
— $C_{18}H_{14}O_2N_2Br$ 437.
— $C_{18}H_{16}O_2N_2Br_2$ 292.
— $C_{18}H_{16}O_2N_2I_2$ 292.
— $C_{18}H_{15}O_3N_2$ 515.
— $C_{19}H_{19}O_4N$ 437, 591.

Verbindung $C_{19}H_{20}O_7N_4$ 132.
— $C_{19}H_{21}O_4N$ 437, 591.
— $C_{20}H_{20}O_3N_2$ 437.
— $C_{20}H_{21}O_3N$ 478.
— $C_{20}H_{23}O_2N$ 478.
— $C_{20}H_{16}O_2N_2Cl_2$ 71.
— $C_{21}H_{23}N_5$ 44.
— $C_{21}H_{16}O_3N_2$ 515.
— $C_{21}H_{20}O_5N_4$ 381.
— $C_{21}H_{21}ON$ 88.
— $C_{21}H_{22}O_5N_2$ 495.
— $C_{21}H_{19}O_3N_3S$ 455.
— $C_{22}H_{28}N_2$ 95, 97, 102.
— $C_{22}H_{14}O_4N_2$ 385.
— $C_{22}H_{16}O_3N_2$ 510.
— $C_{22}H_{16}O_2N_2$ 385.
— $(C_{22}H_{17}ON)_x$ 319.
— $C_{22}H_{21}ON_3$ 173.
— $C_{22}H_{25}ON_3$ 139.
— $C_{22}H_{22}O_4NCl_3$ 260.
— $C_{23}H_{22}N_2$ 149.
— $C_{23}H_{16}O_4N_2$ 385.
— $C_{23}H_{18}O_4N_2$ 385.
— $C_{23}H_{19}O_3N$ 439.
— $C_{23}H_{21}O_3N$ 439.
— $C_{23}H_{21}N_2I$ 97, 102.
— $C_{24}H_{24}N_2$ 42.
— $C_{24}H_{24}O_4N_4$ 678.
— $C_{24}H_{25}ON_3$ 173.
— $C_{24}H_{27}O_2N$ 260.
— $C_{24}H_{34}N_2I_2$ 102.
— $C_{25}H_{16}ON_2$ 509, 517.
— $C_{25}H_{21}O_3N$ 355.
— $C_{25}H_{22}O_2N_2$, Chlorid 429.
— $C_{25}H_{20}O_3NBr$ 360.
— $C_{25}H_{21}ON_2Cl$ 429.
— $C_{25}H_{21}O_2N_2Br$, Chlorid 429.
— $C_{25}H_{21}O_3N_3S$ 455.
— $C_{25}H_{20}ON_2ClBr$ 429.
— $C_{25}H_{22}O_2N_2ClHg_2$ 74.
— $C_{26}H_{28}O_2$ 295.
— $C_{26}H_{16}O_4N_2$ 385.
— $C_{26}H_{18}O_2N_2$ 385.
— $C_{26}H_{28}O_3N_2$ 139.
— $C_{27}H_{22}O_{10}N_2$ 376.
— $C_{27}H_{30}O_2N_6$ 284.
— $C_{27}H_{30}O_3N_4$ 37.
— $C_{28}H_{32}N_6$ 44.
— $C_{28}H_{24}O_5N_2$ 650.
— $C_{28}H_{34}O_6N_4$ 39.
— $C_{28}H_{36}ON_4$ 37.
— $(C_{28}H_{36}ON_4)_3$ 37.
— $C_{29}H_{40}ON_2$ 429.
— $C_{29}H_{33}N_2Br$ 132.
— $C_{29}H_{34}ON_2$, Bromid 132.
— $C_{30}H_{22}O_{10}N_6$ 145.
— $C_{30}H_{17}O_{10}N_3$ 568.
— $C_{30}H_{26}ON_2$ 173 Z. 10. v. u.
— $C_{30}H_{26}ON_2$ 665.
— $C_{30}H_{36}O_3N_4$ 39.
— $C_{30}H_{20}O_{10}N_6Cl_2$ 145.
— $C_{31}H_{26}O_2N_2$, Chlorid 429.
— $C_{31}H_{26}N_2Br$ 159.
— $C_{31}H_{30}ON_2$, Bromid 159.
— $C_{31}H_{25}ON_2Cl$ 429.

Verbindung $(C_{32}H_{42}N_4)_x$ 39.

- $C_{32}H_{12}O_2N_4$ 37.
- $C_{32}H_{22}O_3N_4$ 350.
- $C_{33}H_{34}N_2Br_2$ 102.
- $C_{33}H_{36}O_2N_2$, Salze 102.
- $C_{34}H_{19}ON$ 328.
- $C_{36}H_{25}O_3N_7$ 353.
- $C_{38}H_{24}O_3N_3$ 326.
- $C_{38}H_{26}O_9N_6Cl$ 146.
- $C_{42}H_{22}O_4N_2$ 444.
- $C_{65}H_{60}O_5N_3Cl_3$ 223.

Vinylbenzyl-isoindolin 92.

- piperidin 9.
- pyrrolidin 4.

Vinyldiaceton-alkanitrosamin 194.

- amin 271.
- aminoxim 271.
- aminsemicarbazon 271.

Vinyl-oxyäthylisoindolin 92.

- phthalimid 363.
- piperidylelessigsäure siehe Merochinen.
- pyridiniumhydroxyd 72.

X.

Xanthopyrrolcarbonsäure 501.

Xanthylsuccinimid 331.

Xylidino-bernsteinsäuredime-
thylanil 666.

— butyraldehyd 210.

Xylylen-conhydriniumhydr-
oxyd 191.

— cyanamid 93.

— harnstoff 93.

— imin 90.

Xylylen-isoindoliniumhydr-
oxyd 93.

— methylphenylpiperidi-
niumhydroxyd 116.

— piperidiniumhydroxyd 92.

— pyrrolidiniumhydroxyd 92.

— stilbazoliniumhydroxyd
119.

— tetrahydrochinolinium-
hydroxyd 96.

— tetrahydroisochinolinium-
hydroxyd 100.

Z.

Zimtaldehyddiphenylenhydr-
azon 166.

Zimtsäurepiperidid 16.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

Zu Bd. I des Ergänzungswerks.

- Seite 52 Zeile 14 v. u. nach: „Phosphorpentabromid“ füge ein: „ , Destillieren und Behandeln des Reaktionsprodukts mit rauchender Bromwasserstoffsäure“.
- „ 320 „ 2 v. o. statt: „*M.* 26, 1193“ lies: „*M.* 25, 1193“.
- „ 320 „ 28 v. o. statt: „Methylphenylnitramin (*Hptw.*, Syst. No. 2219)“ lies: „Phenyl-aci-nitramin-methyläther (Ergw. Bd. XV/XVI, S. 395)“.
- „ 454 „ 10—18 v. o. Die Angaben von HAWORTH, LEITCH sind zu streichen.

Zu Bd. II des Ergänzungswerks.

- Seite 81 Zeile 9 v. o. nach: „280°“ füge ein: „2-Methyl-5-äthyl-pyridin und“.

Zu Bd. III/IV des Ergänzungswerks.

- Seite 537 Zeile 9 v. o. streiche: „64, 457“.
- „ 537 „ 3 v. u. statt: „Pyrrolidoncarbonsäure“ lies: „ , bei 180—181° schmelzende Verbindung $C_5H_7O_3N$ “.
- „ 537 „ 2 v. u. nach: „496“ füge zu: „ , AB., Priv.-Mitt.“.
- „ 539 „ 14 v. o. nach: „Geht“ füge ein: „beim Erhitzen auf 150—160° und“.
- „ 539 „ 16—17 v. o. statt : „Gibt beim Erhitzen ... Pyrrolidoncarbonsäure“ lies: „Gibt beim Kochen mit Wasser linksdrehende Pyrrolidoncarbonsäure (A., W., H. 74, 457)“.

Zu Bd. VI des Ergänzungswerks.

- Seite 98 Textzeile 7 v. u. statt: „0,386“ lies: „0,401“, statt: „0,411“ lies: „0,396“.
- „ 204 Zeile 25 v. o. statt: „Indoxylsäure“ lies: „Indoxyl“.

Zu Bd. VII/VIII des Ergänzungswerks.

- Seite 441 Zeile 24 u. 23 v. u. streiche den Passus: „oder beim Auflösen ... $Na_2S_2O_4$ “.

Zu Bd. X des Ergänzungswerks.

- Seite 307 Zeile 4 v. u. statt: „Rhombisch bisphenoidische“ lies: „Monoklin prismatische“.
- „ 308 „ 3 v. o. statt: „906“ lies: „1906“.

Zu Bd. XI/XII des Ergänzungswerks.

- Seite 136 Zeile 7 v. u. statt: „2198“ lies: „3198“.
- „ 389 „ 27 u. 26 v. u. statt: „(6-chlor-2-methyl-phenyl)“ lies: „(3-chlor-2-methyl-phenyl)“.

Zu Bd. XIII/XIV des Ergänzungswerks.

- Seite 106 Zeile 19 v. u. statt: „-[4.4'-dimethylamino-benzhydryl]-“ lies: „-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-“.
- „ 346 „ 3 v. u. statt: „50⁰/₁₀₀iger“ lies: „verdünnter“.
- „ 435 „ 26 v. o. nach: „Lösung“ füge ein: „nach Zusatz von Natronlauge“.
- „ 497 „ 3 v. o. nach: „ ω -Phthalimido-2.4-dioxy-acetophenon“ füge ein: „oder ω -Phthalimido-2.4-dimethoxy-acetophenon“.
- „ 497 „ 4 v. o. nach: „2513“ füge ein: „2517“.
- „ 542 „ 4 v. u. statt: „Natriummethylat-Lösung“ lies: „Natriumäthylat-Lösung“.
- „ 585 „ 3 v. u. statt: „7-Amino-3.4-diphthalyl-acridon“ lies: „7-Amino-3.4-phthalyl-acridon“.
- „ 656 „ 18 v. o. und Seite 657 Zeile 7 v. o. nach: „Benzol“ füge ein: „und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Nitrobenzol“.

Zu Bd. XV/XVI des Ergänzungswerks.

- Seite 111 Zeile 12 v. u. hinter: „136—136,50“ füge ein: „(vgl. indessen B., HUSS, B. 50, 1496)“.
- „ 637 3. Spalte Zeile 18—19 v. o. statt: „Phenylbenzolhydrazinhydroxy-benzylat“ lies: „Phenylbenzylhydrazinhydroxy-benzylat“.

Zu Bd. XVII/XIX des Ergänzungswerks.

- Seite 354 Zeile 8 v. o. statt: „verd. Ammoniak“ lies: „konz. Ammoniak“.
- „ 530 „ 10—11 v. o. streiche: „und 4.5-Dioxo-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-amid (Syst. No. 3367)“.
- „ 530 „ 13—14 v. o. streiche: „und geringe Mengen einer Verbindung $C_6H_5O_2N_4$ (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4133)“ und die danebenstehende Strukturformel.
- „ 898 2. Spalte zwischen Zeile 18 und 19 v. u. füge ein: „— $C_{11}H_{12}O_{12}$ 636.“
- „ 899 2. Spalte nach Zeile 21 v. o. füge ein: „— $C_{80}H_{88}O$ 48.“

Indian Agricultural Research Institute (Pusa)
LIBRARY, NEW DELHI-110012

This book can be issued on or before

Return Date	Return Date